

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

49. Band, 3. Heft

(Mit 2 Textfiguren)

(Ausgegeben im Mai 1928)



Leipzig 1928

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,
Wien und Leipzig

INHALT

| | Seite |
|--|-------|
| Kohn M. und Kramer R. , Über das 3, 4, 5-Trichlorphenol. (Mit 1 Textfigur.) . . | 161 |
| Kohn M. und Feldmann M. K. , Darstellung des 2, 6-Dibrom- <i>m</i> -Xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol. | 169 |
| Kohn M. und Gurewitsch E. , Chlor- und Brompyrogalloläther. | 173 |
| Pollak J., Gebauer-Fülneegg E. und Blumenstock-Halward E. , Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole. V. (Mit 1 Textfigur.) | 187 |
| Pollak J. und Blumenstock-Halward E. , Zur Konstitutionsermittlung der β -Naphtholdisulfochloride. | 203 |
| Pollak J., Riesz Eugen und Kahane Z. , Über Aminothiophenolderivate. | 213 |
| Späth E. und Wessely F. , Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde und die Konstitution des Cotoins. | 229 |

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Hölzl F., und Viditz F.**, Die Alkylierung der Hexazyanochromisäure.
- Späth E., und Burger G.**, Über eine Synthese von Pyridinderivaten.
- Sigmund F.**, Über die katalytische Kernhydrierung aromatischer und fettaromatischer Aldehyde in Form ihrer Acetale. I.
- Rollet A.**, Über die sauren Bestandteile des Sandarakharzes.
- Wegscheider R. und Mehl J.**, Über Systeme $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ und das Existenzgebiet der Trona. (Mit 2 Textfiguren.)
- Kallan A. und Dlab Y. M.**, Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monoaminobenzoesäuren und der 1- und 2-Pyridinkarbonsäuren in Glykol und Glycerin.
- Kallan A. und Krakauer E.**, Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Nitrobenzoesäuren in Äthylenglykol und der Naphtoesäuren in Glycerin.
- Feigl F. und Gleich H.**, Über das Salzbildungsvermögen von Imidazolderivaten. (7. Mitteilung.)
- Feigl F. und Bäcker E.**, Über einige Additionsverbindungen von Thallium-Dienolsalzen mit CS_2 . (8. Mitteilung.)
- Feigl F. und Deutsch A.**, Über Silber- und Quecksilbersalze des Amidobenzothiazols.
- Feigl F. und Chergaff E.**, Über die Reaktionsfähigkeit von Jod in organischen Lösungsmitteln I.
- Machek G. und Graf A.**, Über den Verlauf der Friedel-Crafts'schen Reaktion beim Anthrachinon-1, 2-dikarbonsäureanhydrid.
- Weiß R. und Knapp W.**, Über die Einwirkung des Phthalylechlorids auf *m*-Methoxybenzoesäure und *m*-Kresolmethylether.
- Späth E. und Bretschneider H.**, Über die wirksamen Bestandteile der Para-Cotorinde. Synthese des Protocotoins und des Methylprotocotoins.
- Hecht F. und Körner E.**, Der Thoriumgehalt der Katangapechblende.
- Körner E. und Hecht F.**, Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden. (I. Teil.)
- Körner E. und Hecht F.**, Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden. (II. Teil.)
- Dischendorfer O. und Nesitka E.**, Über nitrierte *ms*-Phenyl-dinaphthopyrane. (3. Mitteilung.) (Mit 2 Textfiguren.)
- Leithe W.**, Über die natürliche Drehung des polarisierten Lichtes durch optisch aktive Basen. I.
- Koller G. und Strang E.**, Über eine Synthese der Acridinsäure (Chinolin-2, 3-dicarbonsäure).
- Koller G. und Krakauer E.**, Über eine Synthese des Acridons und Acridins.

Über das 3, 4, 5-Trichlorphenol

(XXXI. Mitteilung über Bromphenole)

Von

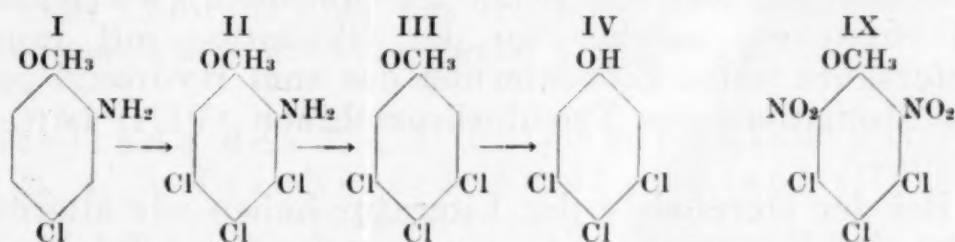
Moritz Kohn und Regine Kramer

(Mit 1 Textfigur)

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

Da sich die Bromierung des Chloranisidins (1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzols) (I), wie in der vorangehenden Abhandlung dargelegt wurde, gut hat durchführen lassen, haben wir auch die Chlorierung vorgenommen, weil wir hoffen konnten, auf diesem Wege zum 3, 4, 5-Trichlorphenol (IV) zu gelangen. Die Chlorierung des Chloranisidins verläuft leider unter sehr beträchtlicher Farbstoffbildung. Die Ausbeuten an dem Chlorierungsprodukt, dem Trichloranisidin (II), lassen deshalb viel zu wünschen übrig, ja sogar die Abscheidung des Trichloranisidins in reiner Form ist von uns deshalb nicht vorgenommen worden. Trotz dieser Schwierigkeit haben wir uns nicht abschrecken lassen, auf unser Ziel hinzuarbeiten, wengleich dies Opfer an Zeit und Material gefordert hat. Wir haben das abgesaugte, dunkle und teerige, rohe Trichloranisidin (II)

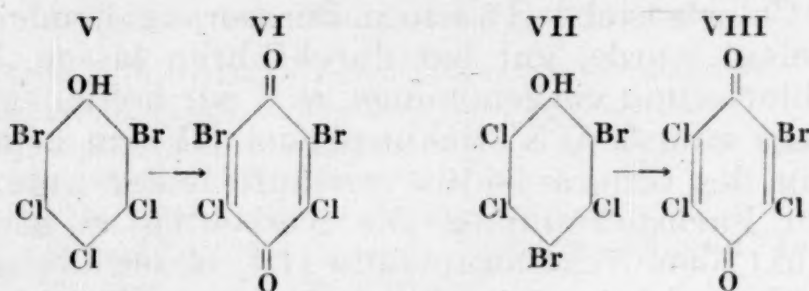


in alkoholischer schwefelsaurer Lösung diazotiert, die Lösung nachher verkocht, in Wasser gegossen und das Reaktionsprodukt zum Zwecke der Reinigung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Wir konnten auf diese Weise, wenn auch in kleinen Mengen, ein Trichloranisol (III) vom F. P. 63° und Siedepunkt 256—261° isolieren. Durch Entmethylierung desselben mit Bromwasserstoffsäure-Eisessig wurde ein bei 274° siedendes Trichlorphenol (1-Oxy-3, 4, 5-Trichlorbenzol) (IV) vom F. P. 91° gewonnen. Auffallend hoch ist der Siedepunkt unseres Trichlorphenols; denn das gewöhnliche 2, 4, 6-Trichlorphenol¹ siedet bei 243·5—244·5° und das von Hirsch² entdeckte, später

¹ Beilstein, VI, 190 u. 191.² Hirsch, Berl. Ber. 13, 1908.

von Lampert³ näher untersuchte aus Trichlor-*p*-Aminophenol gewinnbare Trichlorphenol siedet bei 252—253°.

Auch durch die Darstellung und Analyse des bei 120° schmelzenden Benzoylderivats konnte bewiesen werden, daß unsere Methode unser neues Trichlorphenol in reiner Form geliefert hat. Auf Grund seiner Bildungsweise wird man das von uns aufgefundene Trichlorphenol als das 1-Oxy-3, 4, 5-Trichlorbenzol (IV) ansehen müssen. Wir haben jedoch, um auch im vorliegenden Falle außer Zweifel zu stellen, daß eine Umlagerung nicht stattgefunden hat, noch den Nachweis geführt, daß wirklich das 3, 4, 5-Trichlorphenol vorliegt. Das neue Trichlorphenol nimmt ohne Anwesenheit eines Katalysators zwei Bromatome auf. Man erhält ein Trichlordibromphenol. Daß letzteres das 1-Oxy-2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorbenzol (V)



ist, beweist die Oxydation mit rauchender Salpetersäure. Man erhält das 2, 6-Dibrom-3, 5-Dichlorchinon (VI) von richtiger Zusammensetzung. Würde bei der Bildung des Trichlorphenols eine Umlagerung sich abgespielt haben, also in unserem Trichlorphenol das 3, 5, 6-Trichlorphenol vorliegen, so könnte bei der Bromierung nur das 1-Oxy-2, 4-Dibrom-3, 5, 6-Trichlorbenzol (VII) entstehen, welches bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure unter Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Bromatoms das Trichlorbromchinon (VIII) hätte liefern müssen.

Bei der Durchsicht der Literatur haben wir allerdings gefunden, daß Versuche zur Gewinnung des 3, 4, 5-Trichlorphenols bereits Holleman⁴ im Jahre 1920 angestellt hat. Holleman hat das übrigens schwer zugängliche 3, 4, 5-Trichloranilin diazotiert und die Diazolösung mit Wasser verkocht. Neben sehr bedeutender Harzbildung konnte Holleman die Entstehung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen phenolischen Körpers feststellen, den er aber wegen der offenbar sehr geringen Mengen nicht analysieren konnte. Auch ein Schmelzpunkt ist von Holleman nicht angegeben worden. Wohl aber hat Holleman das Vorhandensein des 3, 4, 5-Trichlorphenols bewiesen, indem er ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkte 118—119° dargestellt und in letzterem das Halogen bestimmt hat. Wenn auch Holleman sein Trichlorphenol nur in minimalen Mengen ge-

³ Lampert, Journ. f. prakt. Chemie 33, 375.

⁴ Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas 39, 740 f. (1920).

winnen konnte, so stimmt die Schmelzpunktangabe seines Benzoylderivates mit unseren Beobachtungen (F. P. 120°) genügend überein, so daß man kaum wird zweifeln können, daß auch Holleman bei seiner Arbeitsweise das 3, 4, 5-Trichlorphenol erhalten hat.

Das Trichloranisol wird durch Salpeterschwefelsäure zu dem bisher unbekannten Trichlordinitroanisol (IX) (1-Methoxy-2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Trichlorbenzol) nitriert.

Chlorierung des 1-Methoxy-2-Amino-4-Chlorbenzols (I) zum 3, 4, 5-Trichloranisidin (II).

25 g trockenen, gepulverten 4-Chlor-2-Aminoanisols löst man in möglichst wenig Eisessig (50—60 cm³) auf und leitet unter Kühlung nach Gräbes Vorschrift durch Erhitzen von Permanganat mit Salzsäure dargestelltes, mit CO₂ verdünntes, über Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas ein. Es wird die zwei Molen entsprechende Menge Chlorgas mit 100%igem Überschuß (also vier Mole Chlorgas) verwendet. Die Flüssigkeit wird dabei sehr dunkel und es scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, der, wenn er in dünner Schicht sich an die Glaswand anlegt, dunkelrot gefärbt erscheint. Nach beendeter Reaktion saugt man den dunklen Kolbeninhalt ab. Das abgesaugte Produkt ist fast schwarz und teerig, so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet wurde. Die Substanz bildet aber deutlich Kristalle. Sie wird über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 20 g. Da das Trichloranisidin immer in sehr verfärbtem Zustande erhalten wird, wurde es nicht zur Analyse gebracht. Leitet man Chlorgas über das trockene *p*-Chloranisidin, so beobachtet man ebenfalls eine starke Verfärbung.

Darstellung des 3, 4, 5-Trichloranisols (III) aus dem 3, 4, 5-Trichlor-2-Aminoanisol (II) durch Diazotierung.

50 g des gut gepulverten rohen 3, 4, 5-Trichlor-*o*-Anisidins werden in einen Rundkolben mit langem, schmalen Hals eingetragen und mit 285 cm³ Alkohol übergossen. Nun gibt man in kleinen Anteilen 50 g konzentrierte Schwefelsäure hinzu unter fortwährendem Schütteln und zeitweiligem Abkühlen, da die Temperatur 20° nicht überschreiten soll. Dann wird die berechnete Menge gepulverten Natriumnitrits (auf 1 Mol Substanz 1¹/₁₀ Mol Natriumnitrit) eingetragen. Die ganze Natriumnitritmenge muß allmählich innerhalb einer Stunde hinzugefügt werden, währenddessen wird der Kolben kräftig geschüttelt. Nachdem man noch $\frac{1}{2}$ —1 Stunde geschüttelt hat, tritt schon der charakteristische Aldehydgeruch auf. Zum Zwecke der Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung der Diazoverbindung versieht man den Kolben mit einem Rückflußkühler

und erhitzt $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Dann schüttet man die dunkelrot gefärbte Lösung in Wasser, wobei sich ein schwarzes Öl abscheidet. Nach längerem Stehen wird es teilweise fest. Da es noch reichliche Mengen harziger Verunreinigungen enthält, reinigt man es durch Destillation mit Wasserdampf. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Trichloranisol wird mit wenig Äther gesammelt. Man destilliert den Äther ab und unterwirft das rohe Trichloranisol zweimal einer Destillation. Die Hauptmenge geht bei 256 — 261° über und erstarrt im Vorlageröhrchen zu einer hellgelben kristallinen Masse. Man kristallisiert aus verdünntem Alkohol um, wodurch man die Substanz in weißen prismatischen Nadeln vom F. P. 63° erhält.

Die Analyse ergab:

5.078 mg Substanz lieferten 7.43 mg CO_2 u. 1.07 mg H_2O .

Gef.: 39.91% C, 2.35% H.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}_3$: 39.73% C, 2.38% H.

3, 4, 5-Trichlorphenol (IV).

10 g des destillierten 3, 4, 5-Trichloranisols werden in einem Einschliffkolben in 40 cm^3 Eisessig gelöst und mit 10 cm^3 66%iger Bromwasserstoffsäure versetzt. Man erhitzt 4 Stunden unter Rückfluß. Während des Kochens fügt man jede halbe Stunde 5 cm^3 rauchender Bromwasserstoffsäure hinzu. Die Reaktion ist beendet, wenn eine in Wasser gegossene Probe auf Zusatz von Lauge eine klare Lösung gibt. Ist dies der Fall, so gießt man in Wasser, wobei das Phenol als braunes Öl sich abscheidet. Auch nach längerem Stehen wird es nicht fest. Das Öl wird mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers geht bei der Destillation das Trichlorphenol bei 271 — 277° (unkorr.) und einem Druck von 746 mm über und erstarrt sofort in der Vorlage. Für die Analyse wurde die Substanz durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt. Man erhält weiße prismatische Nadeln vom F. P. 91° .

I. 5.171 mg Substanz lieferten 6.960 mg CO_2 u. 0.64 mg H_2O .

II. 3.421 mg " " 1.820 mg Cl.

III. 9.485 mg " " nach Carius 20.420 mg AgCl.

Gef.: I. 36.70% C, 1.74% H; II. 53.20% Cl; III. 53.26% Cl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{OCl}_3$: 36.51% C, 1.53% H, 53.89% Cl.

Benzoylderivat des 3, 4, 5-Trichlorphenols.

2 g des destillierten 3, 4, 5-Trichlorphenols werden in einer Stöpselflasche mit überschüssigem Benzoylchlorid und 20%iger Lauge übergossen und kräftig geschüttelt bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs. Es fällt sofort ein Niederschlag aus. Man läßt noch einige Stunden stehen, saugt

ab und kristallisiert aus Alkohol um. Feine dünne Nadeln vom F. P. 120°.

5.060 mg Substanz lieferten 9.670 mg CO₂ u. 1.18 mg H₂O.

Gef.: 52.12% C, 2.61% H.

Ber. für C₁₃H₇O₂Cl₃: 51.75% C, 2.34% H.

2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorphenol (V).

Das gut gepulverte 3, 4, 5-Trichlorphenol gibt man in eine flache Porzellanschale und übergießt in kleinen Anteilen mit dem 3—4fachen Überschuß der theoretisch erforderlichen Menge an Brom. Nachdem das ganze Brom hinzugefügt ist und kein Bromwasserstoff mehr entweicht, wird der Überschuß an Brom auf dem siedenden Wasserbade verjagt, wobei ein fester weißer Körper zurückbleibt. Man kristallisiert aus Eisessig um, wobei nadelige Kristalle vom F. P. 180° erhalten werden.

Die Analysen ergaben:

I. 6.378 mg Substanz lieferten 4.74 mg CO₂ u. 0.17 mg H₂O.

II. 1.64 mg " " 1.221 mg Halogen.

III. 0.3024 g " " nach Baubigny und Chavanne 0.6815 g AgBr + AgCl, während sich für C₆HOCl₃Br₂ 0.6858 g Halogensilber berechnen.

Gef.: I. 20.27% C, 0.29% H; II. 74.45% Halogen.

Ber. für C₆HOCl₃Br₂: 20.27% C, 0.28% H, 74.94% Halogen.

Herr Dr. Karl Hlawatsch hatte die Güte, die Substanz kristallographisch zu untersuchen und teilt darüber mit:

Aus Benzol umkristallisiert erhält man lange, dünne Nadeln, die leider keine sehr genaue Messung gestatten, die vorgenommenen zeigten aber deutlich die Übereinstimmung mit dem von M. Kohn und J. Pfeifer⁵ dargestellten 3, 5-Cl-2, 4, 6-Br-Phenol, während mit dem Pentabromphenol, das Fels (Zs. Krist. 32 369 [1902]) gemessen hat, eine Ähnlichkeit nur in der Orthodomenzone besteht, die sich auch in den 2, 4, 6-Br-Derivaten (bzw. Cl-Derivaten) des Phenols, Anisols und Toluols wiederfindet.

Die Achsenverhältnisse sind:

für 3, 4, 5-Cl, 2.6 Br-Phenol 2.0625 : 1 : 3.6962, $\beta = 96^\circ 13' 20''$,

für 3-Cl, 2, 4, 5, 6-Br 2.0381 : 1 : 3.68567, $\beta = 95^\circ 33' \frac{1}{3}''$,

für 3.5-Cl, 2.4-Br 2.0634 : 1 : 3.7487, $\beta = 94^\circ 45''$.

Es scheint also das 3, 5-Cl-Derivat aus der Reihe herauszufallen, was aber zum größten Teil durch die schlechte Meßbarkeit der Kristalle zu erklären ist. Schaltet man nämlich die schlechten Werte bei der letzteren Verbindung aus, so wird das Verhältnis 2.05638 : 1 : 3.71236, $\beta = 95^\circ 47'$, die Differenz fällt also bereits innerhalb der Fehlergrenzen. (Die Angabe des Verhältnisses auf fünf Dezimalen erfolgte nur der Kontrolle halber, entsprechend der fünfstelligen Logarithmentafel.)

⁵ Monatshefte für Chemie 48; 237 (1927).

Beobachtet wurden nur die Flächen r (001), d (101), t ($\bar{1}01$), h (100), m (110). Die Buchstabenbezeichnung ist dabei bis auf d analog der von Fels und gleich der des 3,5-Derivats. Die Längserstreckung ist, wie bei der ganzen Gruppe, nach der Orthodomenzone, welcher parallel die Schwingungsrichtung der kleinsten Lichtbrechung, anscheinend auch zugleich der spitzen Bisscatrix liegt.

Spaltbarkeit scheint nach mehreren Flächen der Orthodomenzone zu gehen, ein geringer Druck genügt, um die Nadeln in Büschel von Fasern mit der Längsrichtung parallel der Orthodomenzone zu zerlegen.

Die Dichte wurde mittels Thoulet'scher Lösung und Westphalscher Waage nach der Schwebemethode an reinen Kristallen zu 2.554 bestimmt, daraus berechnet sich unter Annahme des Molekulargewichtes 355.31, das Molekularvolumen zu 139.12 und die topischen Parameter

$$\chi = 5.4299 \quad \varphi = 2.6326 \quad \omega = 9.7902.$$

Zum Vergleich seien einige Winkel an den drei homologen Verbindungen und an dem Parachlortetrabromphenol zusammengestellt:

| Bstb. | Ind. n. Fels | Ind. n. Hlawatsch | bei 3, 5-Cl | bei 3, 4, 5-Cl | bei 3-Cl | bei 4-Cl |
|-------|---------------------------------|----------------------|----------------|--------------------|--------------------|-------------|
| $d:r$ | 001 : $\bar{1}01$ | 101 : 001 | 57 35 | 56 18 | 56 55 | 54 43 |
| $d:t$ | 001 : 201 | 101 : $10\bar{1}$ | 57 28 | 57 $51\frac{1}{2}$ | 57 47 | 56 07 |
| $r:t$ | $10\bar{1}$: 201 | 001 : $\bar{1}01$ | 64 58 | 65 $49\frac{1}{2}$ | 65 18 | 59 09 |
| $h:r$ | 102 : 201 | 100 : 001 | 85 15 | 83 $46\frac{2}{3}$ | 84 $26\frac{2}{3}$ | 80 44 |
| $m:b$ | 122 : 010 | 110 : 010 | 25 56 | 26 00 | 26 14 | 20 43 |
| ? | (2 \cdot 3 \cdot 4) : (010) | | | | | 26 45 |

Die Winkel in der Orthodomenzone für 2,4,6-Cl-3,5-Brphenol zeigen ähnliche Werte, aber leider waren bei dieser Verbindung keine Endflächen meßbar, bei 2,6-Cl-3,4,5-Brphenol sind sie hingegen ganz unvergleichbar. Ein Winkel (001) : ($\bar{1}01$) tritt zwar auch hier auf, aber die übrigen Winkel stimmen nicht. Das Monoortho-chlortetrabromphenol gab leider keine halbwegs meßbaren Kristalle. Keine der erwähnten Verbindungen zeigt aber eine Ähnlichkeit mit der von Fels beschriebenen, stabilen Modifikation des Pentachlorphenols, dem die für unsere Gruppe charakteristische Längserstreckung nach der b -Axe abgeht.

Wir können mithin bei den Stellungsisomeren, bzw. bei den verschiedenen Substitutionsprodukten des Pentabromphenols durch Cl-Atome zunächst drei Gruppen unterscheiden:

- I. Pentabromphenol und Parachlortetrabromphenol,
 II. Diorthochlortribromphenol,
 III. Metamonochlortetrabrom- und Metametadichlortribromphenol und Diorthobromtrichlorphenol.

Es scheint mithin, daß Pentabrom- und Pentachlorphenol nicht als isomorph (vermutlich auch nicht als isodimorph) in strengem Sinne angesehen werden können. Eine genauere Mitteilung über diese Messungen, in die auch die Gruppe der 2, 4, 6-Halogenderivate des Phenols und Anisols einbezogen werden soll, wird an anderem Orte später erfolgen, wenn noch weitere Glieder dargestellt und gemessen sein werden.

Fig. 1 gibt das idealisierte Bild der Kristalle, doch ist gewöhnlich $d(101)$ die breiteste Fläche oder mit r annähernd gleich breit.

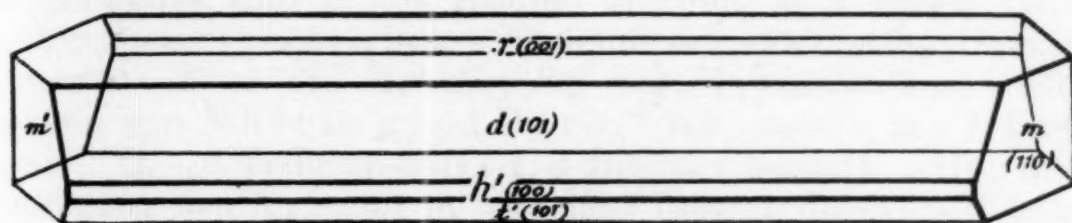


Abb. 1.

2, 6-Dibrom-3, 5-Dichlorchinon (VI).

5 g des fein verriebenen 2, 6-Dibrom-3, 4, 5-Trichlorphenols werden in einem Weithalskolben mit 25 cm³ rauchender Salpetersäure übergossen und abgekühlt. Dann wird die Lösung auf Eisstücke oder auch nur in kaltes Wasser gegossen. Es scheidet sich das Chinon in dichten gelben Flocken ab. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, sodann aus Eisessig umkristallisiert, gut mit destilliertem Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet. Gelbe, glitzernde Blättchen. Bis 240° erhitzt, bleibt das Chinon unzersetzt.

Die Analyse ergab:

5.31 mg Substanz lieferten 4.250 mg CO₂ u. 0.08 mg H₂O.

Gef.: 21.83% C, 0.16% H.

Ber. für C₆O₂Cl₂Br₂: 21.51% C.

2, 6-Dinitro-3, 4, 5-Trichloranisol (IX).

3 g des destillierten und fein verriebenen 3, 4, 5-Trichloranisols werden in kleinen Anteilen in 30 cm³ rauchender Salpetersäure unter Kühlung eingetragen. Nach vollständiger Auflösung der Substanz werden 30 cm³ konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Man läßt 5 Minuten stehen, gießt in Wasser, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und

kristallisiert schließlich aus Alkohol um. Man erhält Prismen vom F. P. 95—96°.

Die Analysen ergaben:

- I. 4.848 mg Substanz lieferten 5.040 mg CO_2 u. 0.34 mg H_2O .
II. 3.527 mg " " 0.275 cm^3 N bei 21° u. 737 mm.
III. 0.1873 g " " nach Zeisel 0.1516 g AgJ.
Gef.: I. 28.35% C, 0.78% H; II. 8.78% N; III. 10.69% OCH_3 .
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_3$: 27.87% C, 1% H, 9.29% N, 10.30% OCH_3 .



Darstellung des 2, 6-Dibrom-*m*-Xylochinons aus dem symmetrischen Xylenol

(XXXII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

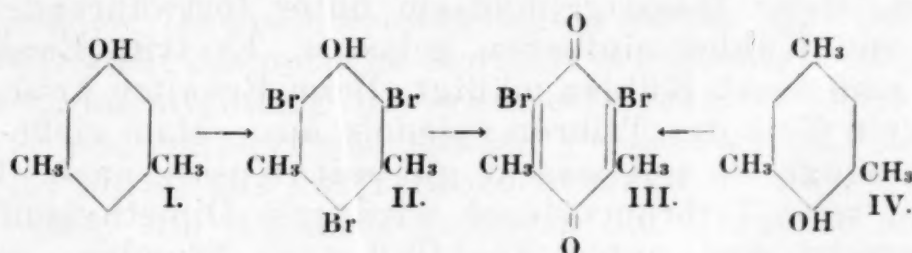
Moritz Kohn und M. K. Feldmann

Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1923)

Die Möglichkeit, mit dem symmetrischen Xylenol (5-Oxy-1, 3-Dimethylbenzol) (I) in größerem Stile zu arbeiten, ist dadurch gegeben, daß sowohl F. Raschig in Ludwigshafen als auch die Rüttgerswerke in der Fabrik in Erkner jenes Präparat jetzt rein darstellen und in den Handel bringen. Wir haben für unsere Versuche symmetrisches Xylenol der erwähnten Herkunft verwendet. Über die Bromierung des Xylenols liegen ältere Angaben von Nöltig und Forel¹ vor, welche das Tribromxylenol (2, 4, 6-Tribrom-5-oxy-1, 3-dimethylbenzol) (II) durch Bromierung des Xylenols in wäßriger Lösung dargestellt haben.

Später hat Anselmino² das Tribromxylenol durch Bromierung in Eisessiglösung bereitet.



Das Tribromxylenol gibt bei der Methylierung mit Kali und Dimethylsulfat einen kristallisierten Methyläther, der unter Atmosphärendruck völlig unzersetzt destillierbar ist. Blanksmas³ hat den gleichen Methyläther durch Bromierung des Xylenolmethyläthers in Eisessig gewonnen. Beim Eintragen in rauchende Salpetersäure geht das Tribromxylenol (II) völlig in Lösung. Man erhält beim Eingießen in Wasser und darauffolgendem Umkristallisieren einen gelben, völlig stickstofffreien Körper, dessen Analysen scharf auf ein Dibromxylochinon stimmen. Auf Grund seiner Bildungsweisen kann dieses Dibromxylochinon nur das 2, 6-Dibrom-3, 5-dimethyl-1, 4-benzoquinon (III) sein.

Das gleiche Dibromxylochinon hat vor vielen Jahren Jacobsen⁴ bei der Einwirkung von wasserhaltigem Brom auf das 2, 4, 6-Trimethylphenol (Mesityl) (IV) erhalten. Die

¹ Berl. Ber. 18, 2679.² Berl. Ber. 35, 147.³ Rec. trav. chim. 21, 328.⁴ Annalen 195, 271.

Bildung des Dibromxylochinons erklärt sich hier durch die Eliminierung des zum Hydroxyl paraständigen Methyls unter gleichzeitiger Oxydation zum Chinon. Da das 2, 4, 6-Trimethylphenol ein teurer und schwer zugänglicher Körper ist, konnte das Dibromxylochinon bisher nicht näher untersucht werden. Durch unsere Methode der Oxydation des symmetrischen Tribromxylenols mittels rauchender Salpetersäure können nunmehr beliebige Mengen des Dibromxylochinons rasch und in völlig reiner Form gewonnen werden. Wir sind dadurch in die Lage versetzt worden, das Chinon zum Hydrochinon, dem 1, 3-Dimethyl-4, 6-dibrom-2, 5-dioxybenzol zu reduzieren und das Hydrochinon durch sein Benzoylderivat vom F. P. 253° und den unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierenden Methyläther vom Siedepunkt 309—311° und F. P. 115—116° zu charakterisieren.

Tribromxylenolmethyläther (1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-tribrom-5-methoxybenzol).

Das symmetrische Xylenol haben wir von der Fabrik F. Raschig in Ludwigshafen wie auch von den Rüttgerswerken in Erkner bezogen. Das Tribromxylenol wurde dargestellt, indem zunächst 24 g symmetrisches Xylenol in einem Weithalskolben gebracht und in 100 cm³ Eisessig gelöst wurden. Aus einem Tropftrichter werden 32 cm³ Brom (3 Mole), gelöst in 60 cm³ Eisessig, langsam unter fortwährendem Umrühren und Kühlen einfließen gelassen. Es tritt Erwärmung ein, die man durch Kühlen mäßigt. Beim Erkalten kristallisiert vorerst ein Teil des Tribromxylenols aus. Man gießt in viel Wasser, saugt ab und wäscht gut mit Wasser nach. Das abgesaugte rohe Tribromxylenol wird mit Dimethylsulfat und Kali versetzt und unter Rückfluß zwei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Das alkalische Gemisch versetzt man mit viel Wasser und saugt ab. Den festen Körper verreibt man mit Wasser und wenig Kali und erwärmt neuerlich auf dem siedenden Wasserbade, um eventuell unverändertes Tribromxylenol zu extrahieren. Man versetzt wieder mit Wasser und saugt ab. Der feste Körper wird nachher im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht alles von 319—322° über und erstarrt in der Vorlage. Die aus Alkohol umkristallisierte Substanz hat den F. P. 116°.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.452 mg Substanz lieferten 5.810 mg CO₂ u. 1.30 mg H₂O.
- II. 3.000 mg " " 1.916 mg Halogen.
- III. 0.35 g " " 0.2211 g AgJ.

Gef.: I. 29.06% C, 2.66% H; II. 63.87% Halogen; III. 8.26% OCH₃.
Ber. für C₉H₉OBr₃: 28.97% C, 2.43% H, 64.31% Halogen, 8.32% OCH₃.

Blanskma⁵ gibt den F. P. 111° an.

⁵ A. a. O.

Darstellung des Dibromxylochinons (III) durch Oxydation des Tribromxylenols (II) mit rauchender HNO_3 .

5 g Tribromxylenol werden in 10 cm^3 rauchender Salpetersäure eingetragen und dann ganz gelinde erwärmt, um die Reaktion zu beschleunigen. Wenn alles gelöst ist, kühlt man ab und gießt die Flüssigkeit auf Eis. Es scheidet sich ein fester, gelber Körper aus, den man absaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Man bekommt gelbe Blättchen vom F. P. 176°.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.126 mg Substanz lieferten 6.150 mg CO_2 u. 1.00 mg H_2O .
 II. 3.220 mg " " 1.742 mg Halogen.

Gef.: I. 32.72% C, 1.95% H; II. 54.10% Br.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2$: 32.68% C, 2.05% H, 54.40% Br.

Über die Kristallform teilt Dr. Hlawatsch folgendes mit:

Aus Alkohol durch langsames Abkühlen erhält man nur Kristallstöcke aus dünnen Tafeln, durch langsames Verdunsten der abgegossenen Mutterlauge bei der Endtemperatur (zirka 8°) bildeten sich kleine, dicktafelförmige Kristalle der Kombination (001) (110). Eine Berechnung des vollständigen Axenverhältnisses war daher nicht möglich⁶. Die dickeren Tafeln sind hellgelb (schwefelgelb bis orangegelb), Plechroismus war keiner wahrzunehmen. Doppelbrechung mäßig stark. Auf der Tafelfläche (001) steht die optische Normale senkrecht, die Richtung α (Schwingungsrichtung des rascheren Strahles) ist spitze Bissektrix und halbiert den spitzen Prismenwinkel. Derselbe beträgt im Mittel aus zwölf Beobachtungen $68^\circ 04\frac{3}{4}'$, danach ist $a = 1.4804$. Im Aussehen erinnern die Krystalle stark an Bromanil, das aber nach Arzruni (Groth, Chem. Krist. IV, 144) und Hlawatsch (Monatsh. f. Chem. 45, 580, 1924) monoklin ist, während die vorliegende Substanz wohl innerhalb der Fehlergrenzen als rhombisch angesprochen werden kann. Darin stimmt sie mit 2, 6-Dibromchinon überein, mit dem die Kristalle aber sonst nicht einfach vergleichbar sind. Auffallend ist auch hier die höhere Symmetrie der Kristalle des mindersymmetrischen Moleküls.

Eine Ähnlichkeit mit Bromanil ist aber entschieden vorhanden, die man als morphotrop bezeichnen könnte, α bei Bromanil nach Arzruni 1.3904 ($110 : \bar{1}10 = 70^\circ 14\frac{1}{2}$). Die optische Orientierung ist anscheinend dieselbe (siehe obige Angabe von Hlawatsch).

Die Substanz ist übrigens bei Luftzutritt nicht beständig, es bilden sich kleine, unregelmäßig begrenzte, doppelbrechende Körner von tief orangegelber bis brauner Farbe bei gleichzeitigem Ausblaßen der ursprünglichen Substanz.

⁶ An vereinzelt Blättchen des Originalpräparates fanden sich Abstumpungen am spitzen Ende, die etwa (101) entsprachen.

Dibromxylohydrochinon. 1, 3-Dimethyl-4, 6-dibrom-2, 5-dioxybenzol.

Das Chinon wird in einen Kolben gebracht, in wenig Alkohol gelöst und nachher mit einer starken, wäßrigen Lösung von schwefliger Säure versetzt. Das Gemisch wird so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis es nahezu farblos geworden ist. Man gießt nachher durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten scheidet sich ein weißer, voluminöser Körper aus, den man absaugt und scharf im Exsikkator trocknet. Man kristallisiert aus Benzol unter Zusatz einer Spur Alkohol um. Man bekommt weiße Prismen, die gegen 180° verkohlen.

Die Analyse ergab:

- I. 5.454 mg Substanz lieferten 6.540 mg CO₂ u. 1.49 mg H₂O.
 II. 3.404 mg " " 1.82 mg Br.
 Gef.: I. 32.70% C, 3.05% H; II. 53.47% Br.
 Ber. für C₈H₈O₂Br₂: 32.40% C, 2.78% H, 54% Br.

Das Hydrochinon wird in eine Stöpselflasche gebracht, mit Benzoylchlorid und 5%-Kali versetzt. Das Gemisch wird fest geschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich ein fester Körper aus, den man absaugt und trocknet. Die trockene Substanz wird aus konzentriertem Alkohol unter Zusatz einer Spur Benzol umkristallisiert. Man bekommt weiße Nadeln vom F. P. 253°.

Die Analysen ergaben:

- I. 5.056 mg Substanz lieferten 9.675 mg CO₂ u. 1.61 mg H₂O.
 II. 2.781 mg " " 0.880 mg Halogen.
 Gef.: I. 52.19% C, 3.56% H; II. 31.70% Br.
 Ber. für C₂₂H₁₆O₄Br₂: 52.39% C, 3.20% H, 31.72% Br.

Das Hydrochinon wird in einer Stöpselflasche mit Kali und Dimethylsulfat übergossen und gut geschüttelt. Man muß die Flasche schnell schließen, da die alkalische Hydrochinonlösung unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft sich unter Verfärbung schnell oxydiert. Es scheidet sich bald ein brauner Körper aus. Das Gemisch wird dann in einen Kolben gebracht und auf einem siedenden Wasserbade zwei Stunden erhitzt. Man prüft nachher, ob das Gemisch genügend alkalisch ist. Ist es nicht der Fall, so gibt man noch Kali zu und erhitzt weiter. Dann versetzt man mit viel Wasser, saugt ab, trocknet im Exsikkator über Schwefelsäure und destilliert. Siedepunkt 309 bis 311° bei 741 mm.

- I. 5.029 mg Substanz lieferten 6.850 mg CO₂ u. 1.79 mg H₂O.
 II. 3.059 mg " " 1.503 mg Halogen.
 Gef.: 37.1% C, 3.9% H, 49.1% Br.
 Ber. für C₁₀H₁₂O₂Br₂: 37.00% C, 3.7% H, 49.38% Br.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol werden weiße Kristalle vom F. P. 116° erhalten.

Chlor- und Brompyrogalloläther

(XXXIII. Mitteilung über Bromphenole)

Von

Moritz Kohn und Elisabeth Gurewitsch

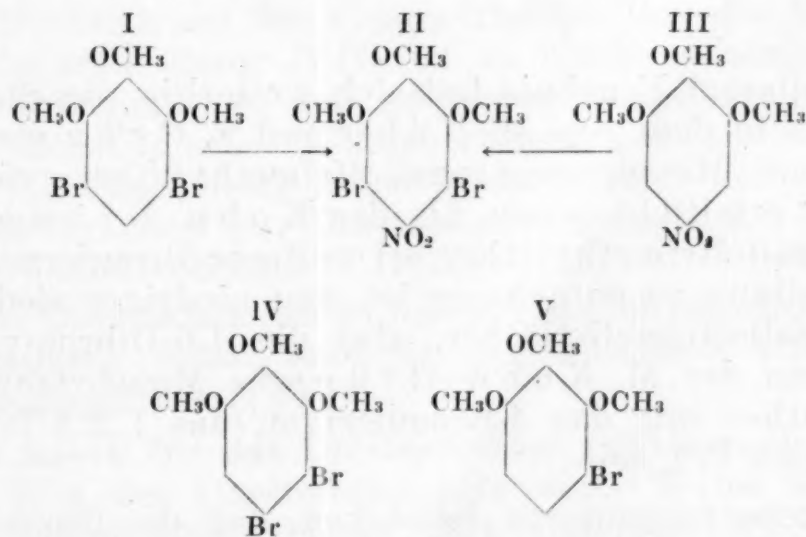
Aus dem chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1928)

In der XII. Mitteilung über Bromphenole ist von M. K o h n und S. G r ü n ¹ der bei der vorsichtigen Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung entstehende flüssige, bei 294—296° siedende Dibrompyrogalloltrimethyläther als der 4, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (I) aufgefaßt worden.

Durch Nitrierung des genannten Dibrompyrogalloltrimethyläthers wurde ein bei 110° schmelzender Dibromnitropyrogalloltrimethyläther, das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol (II), erhalten.

Wir sind jetzt in der Lage, mitzuteilen, daß die von M. K o h n und S. G r ü n gemachten Annahmen sich als richtig erwiesen haben. Denn man erhält beim Übergießen des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (III) mit überschüssigem Brom einen Dibrommononitropyrogalloltrimethyläther vom F. P. 114°, der auf Grund seiner Bildungsweise nur das 1, 2, 3-Trimethoxy-4, 6-Dibrom-5-Nitrobenzol (II) sein kann.



Wohl haben den Schmelzpunkt seinerzeit M. K o h n und S. G r ü n mit 110° angegeben; wir aber haben jedoch an dem im hiesigen Laboratorium vorhandenen, noch von der Darstellung von M. K o h n und S. G r ü n herrührenden Präparat nach neuerlichem Umkristallisieren ebenfalls den F. P. 114° gefunden; auch

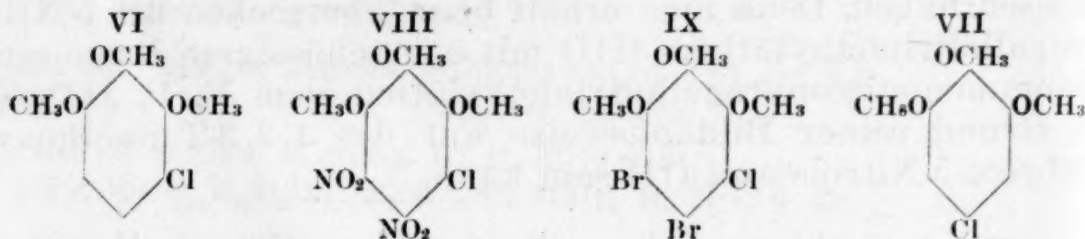
¹ Monatshefte f. Chemie 46, 75 f. (1925).

der Mischschmelzpunkt beider Präparate lieferte keine Depression.

Überdies konnten wir, da das von M. Kohn und S. Grün dargestellte Präparat seinerzeit durch Herrn Dr. C. Hlawatsch kristallographisch untersucht worden ist, den von uns dargestellten Dibrommononitropyrogalloltrimethyläther durch Herrn Dr. Hlawatsch mit dem Kohn-Grün'schen Präparat in kristallographischer Hinsicht vergleichen lassen. Auch dabei hat sich die vollständige Identität beider Substanzen ergeben. Bei der vorsichtigen Bromierung des Pyrogalloltrimethyläthers mit zwei Molen Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung treten somit die beiden Bromatome in die Stellungen 4, 6 (I).

Schon Will², der Entdecker des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers, hatte vor vielen Jahren seine Bromierung vorgenommen. Er beschreibt einen dabei entstehenden Nitromonobrompyrogalloltrimethyläther, das 1,2,3-Trimethoxy-4-Brom-5-Nitrobenzol vom F. P. 92°. Offenbar ist Will's Bromierung eine wesentlich gemäßigte gewesen als die unsere.

Der zweite isomere, ebenfalls in der XII. Mitteilung beschriebene, bei 308—313° siedende Dibrompyrogalloltrimethyläther muß demnach die 4,5-Dibromverbindung (IV) sein.

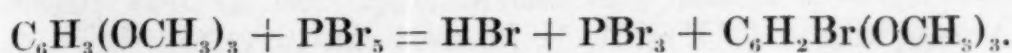


Aus diesem Ergebnis hat sich weiterhin die Stellung des Bromatoms in dem von M. Kohn und S. Grün ebenfalls beschriebenen Monobrompyrogalloltrimethyläther vom Siedepunkt 265° ermitteln lassen. Da der Kohn-Grün'sche Monobrompyrogalloltrimethyläther bei weiterer Bromierung, wie der XII. Mitteilung zu entnehmen ist, den niedriger siedenden Dibrompyrogalloltrimethyläther, also die 4,6-Dibromverbindung liefert, kann der M. Kohn-Grün'sche Monobrompyrogalloltrimethyläther nur das 4-Bromderivat, das 1,2,3-Trimethoxy-4-Brombenzol (V), sein.

Übrigens müssen wir bemerken, daß die Darstellung des Monobrompyrogalloltrimethyläthers (V), die nach den Angaben von M. Kohn und S. Grün durch Bromierung mit Chinolinsulfatdibromid vorgenommen wird, von uns durch ein wesentlich besseres und rascher durchführbareres Verfahren ersetzt worden ist.

² Berl. Ber. 21, 612.

Unsere Methode besteht darin, daß man ein Mol Phosphor-pentabromid auf ein Mol Pyrogalloltrimethyläther bei Wasserbadtemperatur ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels wirken läßt:



Dieses günstige Ergebnis hat uns veranlaßt, auch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Pyrogalloltrimethyläther zu versuchen. Auf diese Weise wurde ein flüssiger, bei 252—256° unter Atmosphärendruck unzersetzt destillierender Monochlorpyrogalloltrimethyläther erhalten.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids ist demnach in der gleichen Weise verlaufen wie die des Phosphorpentabromids. Auf Grund dieser Bildung des Chloräthers wird man ihn als die 4-Chlorverbindung (VI) betrachten müssen.

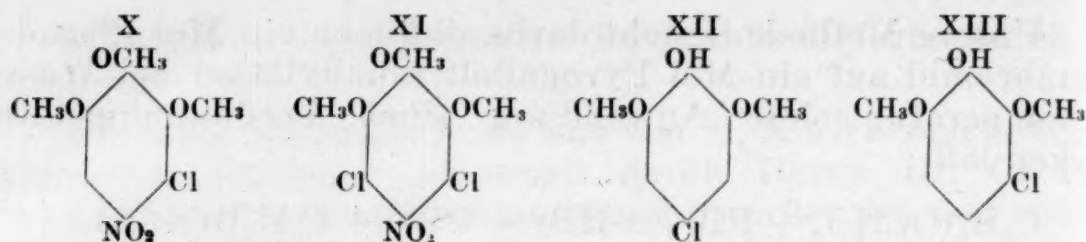
Daß hier wirklich die 4-Chlorverbindung vorliegt, steht übrigens außer jedem Zweifel. Denn unser Chloräther ist identisch mit dem von Gräbe und Suter³ durch Methylierung aus dem 4-Chlorpyrogallol wie auch durch Diazotierung aus dem 4-Aminopyrogalloltrimethyläther und Ersatz der Aminogruppe durch Halogen erhaltenen 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther. Unser Chlorpyrogalloltrimethyläther ist hingegen verschieden vom 5-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VII), den Gräbe und Suter durch Diazotieren des 5-Aminopyrogalloltrimethyläthers und Behandlung der Diazoverbindung nach Sandmayer erhalten und genau beschrieben haben. Der Gräbe-Suter'sche 5-Chloräther (VII) ist ein fester, bei 72° schmelzender Körper, während unser Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI) flüssig ist.

Im Hinblick auf den symmetrischen Bau des Moleküls bei der 5-Chlorverbindung (VII) ist es übrigens auch von vornherein wahrscheinlich, daß sie höher schmilzt als die asymmetrisch konstituierte 4-Chlorverbindung (VI). Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure liefert der 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther ein Dinitroderivat, das 1,2,3-Trimethoxy-4-Chlor-5, 6-Dinitrobenzol (VIII).

Beim Übergießen des 4-Chlorpyrogalloltrimethyläthers mit überschüssigem Brom entsteht der 4-Chlor-5, 6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IX).

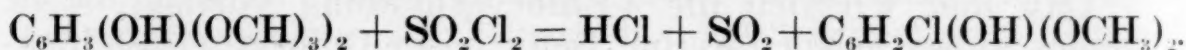
Wir haben für das Dinitroderivat (VIII) auch noch einen anderen Weg der Darstellung gefunden. Wenn man Wills Nitropyrogalloltrimethyläther mit Chlorgas bei Wasserbadwärme behandelt, so gelingt es, nur ein Chloratom einzuführen; es wird der 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläther (X) gebildet und die Nitrierung des letzteren mit rauchender Salpetersäure führt wiederum zum 4-Chlor-5, 6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

³ Annalen 340, 229.



Wenn man jedoch überschüssiges Chlorgas bei Wasserbadtemperatur auf den Willischen 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (III) in Gegenwart von Eisen als Katalysator wirken läßt, so gelingt es, auch ein zweites Chloratom einzuführen und man erhält den Dichlormononitropyrogalloltrimethyläther vom Schmelzpunkt 104°, das 1,2,3-Trimethoxy-4,6-Dichlor-5-Nitrobenzol (XI). Der symmetrische Pyrogalloldimethyläther reagiert auch mit Sulfurylchlorid.

Es entwickelt sich Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd und es entsteht ein Monochlorpyrogalloldimethyläther.



Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die Phenole ist namentlich von den italienischen Chemikern Peratoner und Genco⁴ eingehend untersucht worden. Ihre Arbeiten haben ergeben, daß zunächst ein zum phenolischen Hydroxyl *p*-ständiges Wasserstoffatom bei der Sulfurylchloridreaktion durch Chlor vertreten wird.

Wir mußten daher erwarten, daß der bei der Behandlung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit Sulfurylchlorid gebildete Körper das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-5-Chlorbenzol (XII) sein wird.

Wäre diese Auffassung die richtige, so müßte bei der Methylierung der von Gräbe und Suter entdeckte kristallisierte 5-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VII) erhalten werden. Man erhält aber bei der Methylierung den früher beschriebenen flüssigen 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).

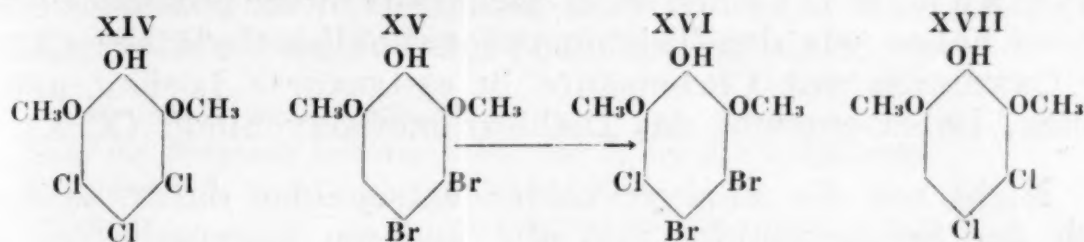
Dieses Ergebnis ist noch dadurch weiter bestätigt worden, daß der auf dem oben angegebenen Wege, ausgehend vom symmetrischen Pyrogalloldimethyläther gewinnbare Chlorpyrogalloltrimethyläther bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure den schon früher erwähnten 4-Chlor-5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII) liefert.

Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den symmetrischen Pyrogalloldimethyläther das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4-Chlorbenzol (XIII) entsteht.

Der orientierende Einfluß des phenolischen Hydroxyls tritt zurück gegenüber dem orientierenden Einfluß der beiden Methoxyle. Letzterer ist offenbar so stark, daß er den neu eintretenden Substituenten, das Chloratom, zwingt, die *m*-Stellung zum Hydroxyl aufzusuchen.

⁴ Gaz. chim. ital. 28, I, 197 f.

Die Einwirkung dreier Mole Chlor auf eine Tetrachlorkohlenstofflösung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers ergibt den Trichlorpyrogalloldimethyläther, das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5,6-Trichlorbenzol (XIV). Die Einwirkung eines Moles Chlor auf den in der XII. Mitteilung beschriebenen Dibrompyrogalloldimethyläther vom F. P. 75° (XV) ergibt den Chlor-dibrompyrogalloldimethyläther, das 1,3-Dimethoxy-2-oxy-4,5-Dibrom-6-Chlorbenzol (XVI).



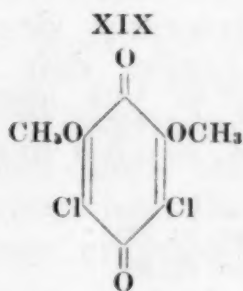
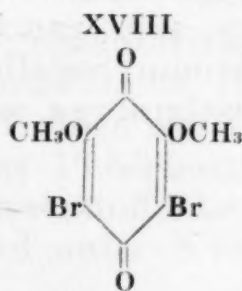
Für den kristallisierten Dibrompyrogalloldimethyläther (XV), welcher bei der Bromierung des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit zwei Molen Brom nach den Angaben der XII. Mitteilung⁵ in Tetrachlorkohlenstofflösung entsteht, ist, da er bei der Methylierung den 4,5-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IV) liefert, die Stellung 4,5 für die Bromatome einwandfrei bewiesen.

Man würde demnach dem in der gleichen Weise bereiteten Dichlorpyrogalloldimethyläther ebenfalls die analoge Struktur, also die der 4,5-Dichlorverbindung (XVII), zuschreiben müssen.

Der in der Arbeit von M. Kohn und S. Grün beschriebene Tribrompyrogalloldimethyläther wurde von uns zu oxydieren versucht. Wir haben verschiedene Oxydationsmittel verwendet. Von rauchender Salpetersäure wird diese Substanz leicht angegriffen.

Das Reaktionsprodukt ist jedoch ein schweres, scharf riechendes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Von Chromsäure wird der Tribrompyrogalloldimethyläther auch angegriffen. Dabei entsteht zunächst eine bordeauxrot gefärbte Substanz, welche von uns in reinem Zustande nicht gewonnen werden konnte. Bei Anwendung größerer Mengen von Chromsäure erhält man das Dibromdimethoxychinon (XVIII), indem die Hydroxylgruppe in 2 aboxydiert und das dazu *p*-ständige Bromatom ausgestoßen und durch Sauerstoff substituiert wird.

Das hier gewonnene Dibromdimethoxychinon ist von



⁵ Monatshefte f. Chemie 46, 75 u. 76, 89 f. (1925).

seinem Entdecker A. W. Hofmann⁶ als nadelförmig kristallisierend bezeichnet worden, während Will⁷, der später wiederum die genannte Substanz unter Händen hatte, es als blättrige Kristallmasse vom F. P. 175° beschreibt. Wir haben bei wiederholten Versuchen in Übereinstimmung mit Wills Beobachtungen nur blättrige Kristalle gewonnen.

Die Identität des von uns erhaltenen Chinons mit dem Hofmann-Will'schen steht jedenfalls außer jedem Zweifel. Ebenso haben wir den Trichlorpyrogalloldimethyläther (XIV) der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung unterworfen. Dabei entsteht das Dichlordimethoxychinon (XIX).

Nicht nur die Analysenzahlen entscheiden dafür, sondern auch der Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften beweisen seine Identität mit dem nach den Angaben von Gräbe und Heß⁸ durch direkte Chlorierung des 2,6-Dimethoxychinons entstehenden 3,5-Dichlordimethoxychinon (XIX).

Die Ausbeute an den genannten beiden Chinonen bei der Oxydation des Tribrom-, bzw. des Trichlorpyrogalloldimethyläthers mit Chromsäure läßt freilich viel zu wünschen übrig, so daß sie als praktische Darstellungsmethode derzeit nicht in Betracht kommen kann.

Darstellung des 4-Brompyrogalloltrimethyläthers (V) durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Pyrogalloltrimethyläther.

20 g Pyrogalloltrimethyläther (1 Mol) werden mit 50 g Phosphorpentabromid (1 Mol) in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis das Phosphorpentabromid sich ganz verflüssigt und die Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung im Wasser eingegossen und das sich ausscheidende schwere Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wird der Äther verjagt und der verbleibende Rückstand aus einem Fraktionierkölbchen mit tiefangesetztem Rohr destilliert. Der Bromäther geht bei 748 mm zwischen 258—270° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Nitrierung des 4-Bromäthers mit rauchender Salpetersäure ergibt den Dinitromonobrompyrogalloltrimethyläther vom F. P. 134—135°. (In Übereinstimmung mit den Angaben von M. Kohn und S. Grün⁹.)

⁶ Berl. Ber. 11, 332.

⁷ Berl. Ber. 21, 609.

⁸ Annalen 340, 240.

⁹ A. a. O.

5-Nitro-4,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther
(II) (1,2,3-Trimethoxy-4,6-Dibrom-5-Nitrobenzol).

5 g des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹⁰) werden mit 28 cm³ Brom in einer Porzellanschale übergossen. Es tritt eine heftige Reaktion unter Aufzischen ein. Das Reaktionsprodukt wird auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis das ganze Brom vertrieben ist. Es bleibt eine harte Masse zurück, welche aus Alkohol in weißen Nadeln vom F. P. 112—114° kristallisiert.

Die Analysen ergaben:

- I. 3.340 mg Substanz lieferten 0.109 cm³ N bei 21° u. 732 mm.
 II. 3.809 mg „ „ 1.630 mg Br.
 III. 0.2300 g „ „ nach Zeisel 0.4450 g AgJ.
 IV. 0.1726 g „ „ „ Zeisel 0.3307 g AgJ.

Gef.: I. 3.65% N; II. 42.80% Br; III. 25.57% OCH₃; IV. 25.32% OCH₃.
 Ber. für C₉H₉O₃Br₂N: 3.77% N, 43.1% Br, 25.09% OCH₃.

Herr Dr. C. Hlawatsch teilt über die Kristallform der Substanz mit: Von den mir übergebenen Kristallen wurden zwei gemessen, die Winkel stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit denjenigen überein, die für die von M. Kohn und S. Grün¹¹ dargestellten angegeben wurden.

| ξ ₀ | | | 90—η | | ξ ₀ | | | 90—η | |
|-----------------|------|----|---------|----|-------------------|----|----|---------|---|
| g e m e s s e n | | | G r a d | | b e r e c h n e t | | | G r a d | |
| a (100) | 90 | — | 90 | — | 90 | — | 90 | — | — |
| b (010) | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| e (101) | — 31 | 43 | 90 | — | 31 | 35 | 90 | — | — |
| d (101) | + 31 | 54 | 90 | — | + 31 | 50 | 90 | — | — |
| m (110) | 90 | — | 29 | 03 | 90 | — | 28 | 50 | — |
| o (111) | — 31 | 39 | 46 | 12 | 31 | 35 | 46 | 16 | — |

Sie unterschieden sich von denselben nur durch das Fehlen der Fläche *p* (111), wodurch der monosymmetrische Charakter noch mehr zum Ausdrucke kam, und sind mit dem früheren Produkte als sicher ident anzusehen. Auch optisch ließ sich kein Unterschied feststellen.

4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).

20 g Pyrogalloltrimethyläther (1 Mol) werden mit 25 g Phosphorpentachlorid (1 Mol) in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis das Phosphorpentachlorid sich ganz verflüssigt und die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Das Reaktionsprodukt wird unter Kühlung in Wasser eingegossen und das

¹⁰ Berl. Ber. 21, 612.

¹¹ A. a. O.

sich ausscheidende schwere Öl ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus einem Fraktionierkölbchen mit tief angesetztem Rohr destilliert. Der Chloräther geht bei $748\frac{1}{2}$ mm mit zwischen 252 bis 256° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Analysen ergaben:

- I. 0.1472 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.5125 g AgJ.
 II. 0.1390 g " " " Zeisel 0.4875 g AgJ.

Gef.: I. 46% OCH_3 ; II. 46.35% OCH_3 .

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$: 45.96% OCH_3 .

Gräbe und Suter¹² haben den 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther nicht destilliert, daher fehlt bei ihnen eine Siedepunktsangabe.

4-Chlor-5,6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

15 g 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (gewonnen durch Chlorierung des Pyrogalloltrimethyläthers mit Phosphorpentachlorid werden in 30 cm^3 Eisessig aufgelöst und bei Eiskühlung in 45 cm^3 stärkster rauchender Salpetersäure unter Umrühren tropfenweise eingetragen. Die dabei entstandene rote Lösung wird in kaltes Wasser gegossen. Der ausgefallene flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gründlich nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 116 — 118° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 3.666 mg Substanz lieferten 5.030 mg CO_2 und 1.13 mg H_2O .
 II. 7.46 mg " " 0.645 cm^3 N bei 717 mm und 16° C.
 III. 4.078 mg " " 0.504 mg Cl.

Gef.: I. 37.43% C, 3.45% H; II. 9.635% N; III. 12.36% Cl.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl}$: 36.94% C, 3.10% H, 9.57% N, 12.13% Cl.

4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläther (X).

(1, 2, 3-Trimethoxy-4-Chlor-5-Nitrobenzol.)

Ein Mol des 5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹³ bringt man durch Erhitzen im siedenden Wasserbade zum Schmelzen und leitet in die geschmolzene Masse überschüssiges Chlor (etwa 6 Mole) unter gleichzeitiger Erhitzung auf dem siedenden Wasserbade ein. Man läßt dann das Reaktionsprodukt erkalten und kristallisiert die erstarrte Masse aus Alkohol. Man erhält eine wollige Kristallmasse von dünnen Nadeln, die bei 77 — 78° schmelzen.

¹² A. a. O.

¹³ Berl. Ber. 27, 612.

Die Analysen ergaben:

| | | |
|---------------|--------------------|--|
| I. 3.218 mg | Substanz lieferten | 5.190 mg CO ₂ und 1.12 mg H ₂ O. |
| II. 3.469 mg | " " | 0.166 cm ³ N bei 20.5° u. 725 mm. |
| III. 5.082 mg | " " | 0.2636 cm ³ N bei 20° u. 741 mm. |
| IV. 3.733 mg | " " | 0.525 mg Cl. |
| V. 0.1587 g | " " | nach Zeisel 0.4509 g AgJ. |
| VI. 0.1371 g | " " | " Zeisel 0.3952 g AgJ. |

Gef.: I. 44% C, 3.9% H; II. 5.44% N; III. 5.89% N; IV. 14.06% Cl;
V. 37.55% OCH₃; VI. 38.09% OCH₃.

Ber. für C₉H₁₀O₅NCl: 43.66% C, 4.07% H, 14.33% Cl, 5.66% N, 37.60% OCH₃.

4-Chlor-5,6-Dibrompyrogalloltrimethyläther (IX).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dibrom-4-Chlorbenzol.)

8 g 4-Chlorpyrogalloltrimethyläther werden in 16 cm³ Eisessig in einer Porzellanschale gelöst und mit 12.8 g Brom übergossen. Das Reaktionsprodukt wird über Nacht stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Es scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus, welcher abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält weiße, nadelige Prismen, die vakuumtrocken bei 57—58° schmelzen.

Die Analyse ergab:

21.357 mg Substanz lieferten 23.715 mg CO₂ und 5.175 mg H₂O.

Gef.: 30.30% C, 2.71% H.

Ber. für C₉H₉O₃ClBr₂: 30% C, 2.52% H.

5,6-Dinitro-4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VIII).

(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Nitrierung des 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläthers (X).

6 g des 4-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyläthers werden in 30 cm³ rauchender Salpetersäure eingetragen und ganz schwach erwärmt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wird in kaltes Wasser eingegossen, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Nachdem der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen ist, kristallisiert man aus Alkohol um. Man erhält weiße Prismen, die bei 118—119° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

| | | |
|---------------|--------------------|--|
| I. 4.157 mg | Substanz lieferten | 5.665 mg CO ₂ und 1.14 mg H ₂ O. |
| II. 6.928 mg | " " | 0.5685 cm ³ N bei 19° und 741 mm. |
| III. 3.732 mg | " " | 0.465 mg Cl. |
| IV. 0.1183 g | " " | nach Zeisel 0.2825 g AgJ. |
| V. 0.1305 g | " " | " Zeisel 0.316 g AgJ. |

Gef.: I. 37.18% C, 3.07% H; II. 9.35% N; III. 12.46% Cl; IV. 31.56% OCH₃; V. 32% OCH₃.

Ber. für C₉H₉O₇N₂Cl: 36.94% C, 3.10% H, 9.57% N, 12.12% Cl, 31.82% OCH₃.

4,6-Chlor-5-Nitropyrogalloltrimethyl-
äther (XI).

(1,2,3-Trimethoxy-4,6-Chlor-5-Nitrobenzol.)

Erhalten durch Chlorierung des 5-Nitropyrogalloltrimethyl-
äthers (III).

Zu einem Mol 5-Nitropyrogalloltrimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von Will¹⁴) gibt man eine ganz kleine Menge feinsten Eisenpulvers. Man bringt durch Erhitzen im siedenden Wasserbade zum Schmelzen und leitet in die geschmolzene Masse überschüssiges Chlor (etwa 12 Mole) unter gleichzeitiger Erhitzung im siedenden Wasserbade ein. Man läßt das Reaktionsprodukt erkalten und kristallisiert aus siedendem Alkohol um. Man erhält dünne, aufeinander-geschichtete Tafeln vom F. P. 103—104°.

Die Analyse ergab:

3.882 mg Substanz lieferten 0.968 mg Cl.

Gef.: 24.94 % Cl.

Ber. für $C_9H_9O_5NCl_2$: 25.15 % Cl.

4-Chlorpyrogalloldimethyläther (XIII).
(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4-Chlorbenzol.)

20 g Pyrogalloldimethyläther (ein Mol) werden mit 17.5 g (ein Mol) Sulfurylchlorid in einem mit Steigrohr versehenen Kolben auf dem siedenden Wasserbade so lange erhitzt, bis die Schwefeldioxydentwicklung aufgehört hat. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird das Reaktionsprodukt unter Kühlung in Wasser gegossen und das abgeschiedene schwere Öl mit Äther ausgezogen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand in einem Fraktionierkölbchen mit tiefangesetztem Rohr der Destillation unterworfen. Die Substanz geht bei 754 mm zwischen 270—275° (unkorr.) unter geringer Zersetzung über.

Unter einem Druck von 18 mm geht die Substanz bei 175° über.

Die Analysen ergaben:

I. 0.1457 g Substanz lieferten nach Zeisel 0.3477 g AgJ.

II. 0.2164 g " " " Zeisel 0.5123 g AgJ.

Gef.: I. 31.54 % OCH_3 ; II. 31.28 % OCH_3 .

Ber. für $C_8H_9O_3Cl$: 32.92 % OCH_3 .

Der Grund für die etwas zu niedrigen Methoxylzahlen liegt vielleicht darin, daß eine kleine Menge des Pyrogalloldimethyläthers durch den entweichenden Chlorwasserstoff entmethyliert worden ist oder eine Spur einer höheren Chlorverbindung zugegen ist.

¹⁴ A. a. O.

4-Chlorpyrogalloltrimethyläther (VI).
(1, 2, 3-Trimethoxy-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Methylierung des 4-Chlorpyrogalloldimethyläthers (XIII).

Der rohe 4-Chlorpyrogalloldimethyläther wird in alkalischer Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Dimethylsulfat in der üblichen Weise methyliert. Nach einiger Zeit fällt ein schweres Öl aus. Man bringt das Gemisch in einen weithalsigen Kolben und erwärmt zur Vervollständigung der Reaktion unter Rückflußkühlung eine Stunde auf dem siedenden Wasserbade, wobei zu beachten ist, daß die überstehende Flüssigkeit auch nach beendigter Methylierung stark alkalisch reagieren muß. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Öl mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand der Destillation unterworfen. Der Äther geht bei 749 mm bei 250—260° (unkorr.) ohne Zersetzung über.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1382 g Substanz lieferten nach Zeisel 0·482 g AgJ.
II. 0·1704 g " " " Zeisel 0·5955 g AgJ.
Gef.: I. 46·00% OCH₃; II. 46·18% OCH₃.
Ber. für C₉H₁₁O₃Cl: 45·96% OCH₃.

4-Chlor-5, 6-Dinitropyrogalloltrimethyläther (VIII).
(1, 2, 3-Trimethoxy-5, 6-Dinitro-4-Chlorbenzol.)

Gewonnen durch Nitrierung des 4-Chlorpyrogalloltrimethyläthers (VI), welcher durch Methylierung des 4-Chlorpyrogalloldimethyläthers (XIII) erhalten wurde.

20 g destillierten Monochlorpyrogalloltrimethyläthers werden bei starker Kühlung in 60 cm³ rauchende Salpetersäure tropfenweise eingetragen und umgerührt; die rot gefärbte Lösung wird unter Umrühren in mehreren Anteilen in kaltes Wasser gegossen. Der entstandene flockige Niederschlag wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 116—118° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 19·830 mg Substanz lieferten 26·595 mg CO₂ u. 5·285 mg H₂O.
II. 8·070 mg " " 0·70 cm₃ N bei 715 mm u. 17°.
III. 3·844 mg " " 0·476 mg Cl.
IV. 0·2252 g " " nach Zeisel 0·5378 g AgJ.
V. 0·1111 g " " Zeisel 0·2696 g AgJ.
Gef.: I. 36·58% C, 2·98% H; II. 9·6% N; III. 12·38 Cl; IV. 31·56% OCH₃;
V. 32·07% OCH₃.
Ber. für C₉H₅O₇N₂Cl: 36·94% C, 3·1% H, 9·57% N, 12·12% Cl, 31·82% OCH₃.

Trichlorpyrogalloldimethyläther (XIV).
(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5,6-Trichlorbenzol.)

Durch Chlorierung einer Tetrachlorkohlenstofflösung von einem Mol des symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers mit etwas mehr als drei Molen, mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases bei guter Kühlung wurde rohes 1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5,6-Trichlorbenzol gewonnen. Nach beendeter Einwirkung des Chlorgases wird das in der Tetrachlorkohlenstofflösung ausgeschiedene Rohprodukt abgesaugt, mit Petroläther ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine wollige Kristallmasse, die aus dünnen Nadeln besteht und bei 121—122° schmilzt.

Die Analyse ergab:

20·375 mg Substanz lieferten 27·825 mg CO₂ u. 5·170 mg H₂O.

Gef.: 37·26% C, 2·84% H.

Ber. für C₈H₇O₃Cl₃: 37·31% C, 2·74% H.

Benzoylderivat des Trichlorpyrogalloldimethyläthers.

5 g des Trichlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid und Kalilauge in üblicher Weise benzoyliert. Nachdem man die Substanz abgesaugt, mit verdünnter Kalilauge verrieben und gut mit Wasser ausgewaschen hat, wird sie aus Alkohol kristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die bei 102° schmelzen.

Die Analyse ergab:

20·10 mg Substanz lieferten 36·86 mg CO₂ u. 5·88 mg H₂O.

Gef.: 50·03% C, 3·27% H.

Ber. für C₁₅H₁₁O₄Cl₃: 49·81% C, 3·077% H.

4,5-Dibrom-6-Chlorpyrogalloldimethyläther (XVI).

(1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dibrom-6-Chlorbenzol.)

10 g Dibrompyrogalloldimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Grün¹⁵) werden in einer Tetrachlorkohlenstofflösung mit einem Mol mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases chloriert. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält weiße, dünne Nadeln, die vakuumtrocken bei 123—124° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

I. 3·440 mg Substanz lieferten 3·47 mg CO₂ u. 0·69 mg H₂O.

II. 3·556 mg " " 2·00 mg Halogen.

Gef.: I. 27·52% C, 2·24% H; II. 56·24% Halogen.

Ber. für C₈H₇O₃Br₂Cl: 27·72% C, 2·04% H, 56·40% Halogen.

¹⁵ A. a. O.

Benzoylderivat des 4,5-Dibrom-6-Chlorpyrogalloldimethyläthers.

5 g des 4,5-Dibrom-6-Chlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid übergossen und nach Zusatz von 20%iger Kalilauge einige Zeit in einer Flasche geschüttelt. Die alkalische Lösung wird abdekantiert, der Rückstand mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße Prismen, die vakuumtrocken bei 119—120° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1987 g Substanz lieferten 0·2879 g CO₂ u. 0·0471 g H₂O.
 II. 3·596 mg " " 5·235 mg CO₂ u. 0·86 mg H₂O.
 III. 3·670 mg " " 1·595 mg Halogen.
 Gef.: I. 39·53% C, 2·65% H; II. 39·71% C, 2·67% H; III. 43·47% Halogen.
 Ber. für C₁₅H₁₁O₄Br₂Cl: 39·99% C, 2·46% H, 43·36% Halogen.

4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther (XVII) (1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4, 5-Dichlorbenzol).

Man leitet in eine Tetrachlorkohlenstofflösung eines Mols symmetrischen Pyrogalloldimethyläthers unter Kühlung zwei Mole mit Kohlendioxyd verdünnten Chlorgases ein. Der Tetrachlorkohlenstoff wird aus einer offenen Schale und bei Zimmertemperatur verdunstet. Man erhält dabei einen festen Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Man erhält weiße Prismen mit spitzen Enden, die vakuumtrocken bei 103—104° schmelzen.

Die Analysen ergaben:

- I. 3·858 mg Substanz lieferten 6·010 mg CO₂ u. 1·25 mg H₂O.
 II. 3·306 mg " " 1·045 mg Cl.
 III. 0·1068 g " " nach Zeisel 0·2240 g AgJ.
 IV. 0·1246 g " " Zeisel 0·2606 AgJ.
 Gef.: I. 42·50% C, 3·63% H; II. 31·61% Cl; III. 27·71% OCH₃; IV. 27·64% OCH₃.
 Ber. für C₈H₈O₃Cl₂: 43·09% C, 3·62% H, 31·82% Cl, 27·81% OCH₃.

Benzoylderivat des 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläthers.

5 g des 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläthers werden mit Benzoylchlorid übergossen und nach Zusatz von 20%iger Kalilauge einige Zeit geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wird von der alkalischen Lösung abdekantiert, mit verdünnter Kalilauge verrieben, abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße, tafelige Kristalle von rhombischem Umriß, die bei 122—123° schmelzen.

Die Analyse ergab:

- 3·426 mg Substanz lieferten 0·763 mg Halogen.
 Gef.: 22·27% Halogen.
 Ber. für C₁₅H₁₂O₄Cl₂: 21·69% Halogen.

4,5-Dichlor-6-Brompyrogalloldimethyläther (1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dichlor-6-Brombenzol).

12 g 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther werden in feingepulvertem Zustande in einer kleinen Porzellanschale mit 2 cm³ Brom übergossen. Nachdem die Reaktion beendet ist, verjagt man das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade. Der Rückstand wird aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße, feine, dünne Nadeln, die bei 117–118° schmelzen.

Die Analyse ergab:

19·685 mg Substanz lieferten 23·095 mg CO₂ u. 4·430 mg H₂O.

Gef.: 32·00% C, 2·52% H.

Ber. für C₈H₇O₃Cl₂Br: 31·80% C, 2·33% H.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dibromchinon (XVIII).

6 g Tribrompyrogalloldimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Grün¹⁶) werden in einem weithalsigen Kolben in 30 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Mengen 5 g Chromsäure (etwa mehr als zwei Mole) in wenig Wasser gelöst und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark, man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt das Reaktionsprodukt über Nacht stehen; dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält rotgelbe, blättrige Kristalle, die bei 175° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von A. W. Hofmann¹⁷ und von Will¹⁸ überein.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dichlorchinon (XIX).

10 g des Trichlorpyrogalloldimethyläthers werden in einem weithalsigen Kolben in 40 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Anteilen 8 g Chromsäure (in sehr wenig Wasser gelöst) und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark und man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt über Nacht stehen, dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält ziegelrote Blättchen, die bei 159° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von Gräbe und Hes¹⁹ überein.

Die Analyse ergab:

3·116 mg Substanz lieferten 0·950 mg Halogen.

Gef.: 30·49% Halogen.

Ber. für C₈H₆O₄Cl₂: 29·94% Halogen.

¹⁶ A. a. O.

¹⁷ Berl. Ber. 11, 332.

¹⁸ Berl. Ber. 21, 609.

¹⁹ A. a. O.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

(V. Mitteilung ¹)

Von

Jakob Pollak, Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

In einer Reihe von Mitteilungen wurde über die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf hydroxylierte Benzole gemachten Beobachtungen berichtet. Im nachfolgenden soll nun das Verhalten des α -, bzw. β -Naphthols bei der analogen Behandlung besprochen werden. Auch bei den zu diesem Behufe angestellten Versuchen wurde, ebenso wie bei den früheren Untersuchungen, das Hauptgewicht auf die Isolierung wasserunlöslicher Produkte gelegt, die wasserlöslichen Sulfosäuren fanden nur insoweit Berücksichtigung, als dies behufs Klärung der Frage nach der Konstitution notwendig erschien, bzw. in den Fällen, in denen sich die Verwendung von Chlorsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure als besonders vorteilhaft erwies. Alle in der Benzolreihe bezüglich der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure gemachten Beobachtungen wurden in der Naphthalinreihe vollauf bestätigt gefunden. Je nach den Arbeitsbedingungen trat auch hier Veresterung, Sulfurierung, Sulfochlorierung, Chlorierung, bzw. oxydative Chlorierung ein. Ebenso wie in der Benzolreihe gelang es aber auch beim α -, bzw. β -Naphthol nicht, auf diesem Wege Naphtholmonosulfochloride herzustellen.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α -Naphthol liegen in der Literatur nur spärliche Angaben vor. So hat die British Dyestuffs Corporation Limited ² bei Anwendung von Verdünnungsmitteln mit dieser Säure die technisch wertvolle 1-Naphthol-4-sulfosäure hergestellt. Sulfochloride des α -Naphthols waren jedoch bisher, von α -Naphthol ausgehend, in einer Reaktion überhaupt noch nicht erhalten worden. Aus der 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure wurde allerdings bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1-Oxynaphthalin-4-sulfochlorid ³ bereitet. Ad. Claus und P. Mielcke ⁴ beschreiben ein

¹ Frühere Mitteilungen siehe Monatshefte f. Chemie 46, 383 und 499 (1925), sowie 47, 109 und 537 (1926).

² E. P. 186.515, A. P. 1.452.481; C. 1923, IV, 946.

³ D. R. P. 246.786, Friedländer XI, 214.

⁴ Ber. 19, 1182 (1886).

4,5-Dichlor-6-Brompyrogalloldimethyläther (1,3-Dimethoxy-2-Oxy-4,5-Dichlor-6-Brombenzol).

12 g 4,5-Dichlorpyrogalloldimethyläther werden in feingepulvertem Zustande in einer kleinen Porzellanschale mit 2 cm³ Brom übergossen. Nachdem die Reaktion beendet ist, verjagt man das überschüssige Brom auf dem siedenden Wasserbade. Der Rückstand wird aus schwach verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält weiße, feine, dünne Nadeln, die bei 117–118° schmelzen.

Die Analyse ergab:

19·685 mg Substanz lieferten 23·095 mg CO₂ u. 4·430 mg H₂O.

Gef.: 32·00% C, 2·52% H.

Ber. für C₈H₇O₃Cl₂Br: 31·80% C, 2·33% H.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dibromchinon (XVIII).

6 g Tribrompyrogalloldimethyläther (dargestellt nach der Vorschrift von M. Kohn und S. Grün¹⁶) werden in einem weithalsigen Kolben in 30 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Mengen 5 g Chromsäure (etwa mehr als zwei Mole) in wenig Wasser gelöst und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark, man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt das Reaktionsprodukt über Nacht stehen; dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält rotgelbe, blättrige Kristalle, die bei 175° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von A. W. Hofmann¹⁷ und von Will¹⁸ überein.

2,6-Dimethoxy-3,5-Dichlorchinon (XIX).

10 g des Trichlorpyrogalloldimethyläthers werden in einem weithalsigen Kolben in 40 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu dieser Lösung werden in sehr kleinen Anteilen 8 g Chromsäure (in sehr wenig Wasser gelöst) und unter Umschütteln zugegeben. Die Lösung erwärmt sich stark und man mäßigt die Reaktion durch zeitweise Kühlung. Man läßt über Nacht stehen, dabei fällt ein kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält ziegelrote Blättchen, die bei 159° schmelzen. Der Schmelzpunkt stimmt mit den Angaben von Gräbe und Hes¹⁹ überein.

Die Analyse ergab:

3·116 mg Substanz lieferten 0·950 mg Halogen.

Gef.: 30·49% Halogen.

Ber. für C₈H₆O₄Cl₂: 29·94% Halogen.

¹⁶ A. a. O.

¹⁷ Berl. Ber. 11, 332.

¹⁸ Berl. Ber. 21, 609.

¹⁹ A. a. O.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole

(V. Mitteilung ¹)

Von

Jakob Pollak, Erich Gebauer-Fülneegg und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

In einer Reihe von Mitteilungen wurde über die bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf hydroxylierte Benzole gemachten Beobachtungen berichtet. Im nachfolgenden soll nun das Verhalten des α -, bzw. β -Naphthols bei der analogen Behandlung besprochen werden. Auch bei den zu diesem Behufe angestellten Versuchen wurde, ebenso wie bei den früheren Untersuchungen, das Hauptgewicht auf die Isolierung wasserunlöslicher Produkte gelegt, die wasserlöslichen Sulfosäuren fanden nur insoweit Berücksichtigung, als dies behufs Klärung der Frage nach der Konstitution notwendig erschien, bzw. in den Fällen, in denen sich die Verwendung von Chlorsulfonsäure an Stelle von Schwefelsäure als besonders vorteilhaft erwies. Alle in der Benzolreihe bezüglich der Wirkungsweise der Chlorsulfonsäure gemachten Beobachtungen wurden in der Naphthalinreihe vollauf bestätigt gefunden. Je nach den Arbeitsbedingungen trat auch hier Veresterung, Sulfurierung, Sulfochlorierung, Chlorierung, bzw. oxydative Chlorierung ein. Ebenso wie in der Benzolreihe gelang es aber auch beim α -, bzw. β -Naphthol nicht, auf diesem Wege Naphtholmonosulfochloride herzustellen.

Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α -Naphthol liegen in der Literatur nur spärliche Angaben vor. So hat die British Dyestuffs Corporation Limited ² bei Anwendung von Verdünnungsmitteln mit dieser Säure die technisch wertvolle 1-Naphthol-4-sulfosäure hergestellt. Sulfochloride des α -Naphthols waren jedoch bisher, von α -Naphthol ausgehend, in einer Reaktion überhaupt noch nicht erhalten worden. Aus der 1-Oxynaphthalin-2-carbonsäure wurde allerdings bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure 1-Oxynaphthalin-4-sulfochlorid ³ bereitet. Ad. Claus und P. Mielcke ⁴ beschreiben ein

¹ Frühere Mitteilungen siehe Monatshefte f. Chemie 46, 383 und 499 (1925), sowie 47, 109 und 537 (1926).

² E. P. 186.515, A. P. 1.452.481; C. 1923, IV, 946.

³ D. R. P. 246.786, Friedländer XI, 214.

⁴ Ber. 19, 1182 (1886).

kristallisiertes α -Naphtholtrisulfochlorid sowie ein nicht kristallisierendes α -Naphtholdisulfochlorid, welche sie jedoch durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ein Gemisch der Kalisalze von α -Naphtholdi- und -trisulfosäure erhielten.

Beim Studium der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α -Naphthol bei Zimmertemperatur wurde nur eine Monosulfosäure erhalten, welche auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze sowie ihres sonstigen Verhaltens als 1-Naphthol-2-monosulfosäure zu betrachten ist. Bei längerer Einwirkungsdauer entstand dann bereits ohne Wärmezufuhr ein α -Naphtholdisulfochlorid, das im Gegensatz zu dem von Claus und Mielcke beschriebenen eine kristallisierte Verbindung von konstantem F. P. darstellte. Wurde dieses α -Naphtholdisulfochlorid durch vorsichtiges Verseifen mit Alkali in das Salz der zugrunde liegenden Säure übergeführt, bzw. wurde es in das Anilid umgewandelt, so zeigte es sich, daß die entstehenden Verbindungen mit diazotierten Basen nicht reagieren. Dies wies darauf hin, daß beide kuppelungsfähige Stellen durch Sulforeste besetzt sind, das Sulfochlorid folglich als 1-Naphthol-2, 4-disulfochlorid aufzufassen ist. Diese Annahme fand ihre Bestätigung in der Beobachtung, daß diese Verbindung sowohl aus 1-Naphthol-4-sulfosäure, als auch aus 1-Naphthol-2-sulfosäure entstand.

Bei Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfonsäure (zehnfache Menge), bzw. bei sehr langer Einwirkungsdauer ging das α -Naphthol bereits bei Zimmertemperatur in ein α -Naphtholtrisulfochlorid über, welches auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse von dem von Claus und Mielcke beschriebenen verschieden zu sein scheint. Da bei der Sulfurierung von α -Naphthol als überwiegendes Reaktionsprodukt 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure neben geringen Mengen der 1-Naphthol-2, 4, 6-trisulfosäure entsteht, so erschien es a priori wahrscheinlich, daß dem vorliegenden α -Naphtholtrisulfochloride die Formel eines 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfochlorids zukommen dürfte. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Chlorsulfonsäure in manchen Fällen an anderer Stelle substituierend wirkt wie die Schwefelsäure. Dies trifft z. B. beim Tetrahydronaphthalin⁵ zu, ferner, wie noch gezeigt werden wird, auch bei der Einwirkung auf β -Naphthol. Als Stütze für die oben angenommene Stellung der Sulfochloridgruppen im vorliegenden α -Naphtholtrisulfochlorid können die mit Kalilauge, bzw. Salzsäure vorgenommenen Verseifungsversuche angeführt werden. Nach erfolgter alkalischer Verseifung, bei welcher nur der quantitative Austritt eines Sulfochloridrestes konstatiert werden konnte, entstand nämlich in Übereinstimmung mit den bei der 1-Naphthol-2, 4, 7-trisulfosäure gemachten Beobachtungen von P. Friedländer und

⁵ D. R. P. 336,615, Friedländer XIII, 322.

Ph. Lucht⁶, bzw. nach der von P. Friedländer und R. Taussig⁷ zitierten Patentanmeldung von Liebmann und Studer L. 4327 eine kuppelungsfähige Disulfosäure, indem die in Stellung 4 befindliche leicht bewegliche Sulfochloridgruppe ausgetreten war. Bei der sauren Verseifung wurden zwei Sulfochloridreste quantitativ abgespalten. Als solche kommen nach den Beobachtungen der oben angeführten Autoren wohl nur die Gruppen in Stellung 2 und 4 in Betracht. Aus dem Filtrate der Bariumsulfatfällung konnte dann eine α -Naphtholmonosulfosäure isoliert werden, welche auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze wohl als 1-Naphthol-7-sulfosäure aufzufassen sein dürfte.

Wurden kleinere Mengen Chlorsulfonsäure bei 90—100° auf α -Naphthol einwirken gelassen, so wurde 1-Naphthol-4-sulfosäure erhalten, bei weiterer Steigerung der Temperatur hingegen schwarze Produkte, an deren Aufklärung gearbeitet werden soll.

Bei dreistündiger Einwirkungsdauer der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf α -Naphthol bei 160° wurde in geringer Ausbeute ein gelber kristallisierter Körper erhalten, dessen Analysen und sonstiges Verhalten für das Vorliegen eines Trichlornaphthalinsulfochlorids sprachen. Wurde jedoch bei der eben angegebenen Temperatur durch die gleiche Zeitdauer mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure behandelt, so entstand das gleiche 1-Naphthol-2, 4, 7(?)-trisulfochlorid, welches bereits bei Zimmertemperatur erhalten worden war. Dieser auffallende Befund könnte vielleicht so erklärt werden, daß bei 160° bei Anwendung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure neben dem gefaßten Trichlornaphthalinsulfochloride nur wasserlösliche, folglich nicht isolierte Derivate vorliegen, während bei Anwendung eines großen Überschusses an Chlorsulfonsäure aus den wasserlöslichen Verbindungen neuerlich α -Naphtholtrisulfochlorid entsteht und gleichzeitig das vorher gefaßte Trichlornaphthalinsulfochlorid in lösliche, daher jetzt nicht gefaßte Sulfosäuren übergeht. Der scheinbare Widerspruch, daß nämlich bei milderer Reaktionsbedingungen dasselbe Trisulfochlorid entsteht, welches dann bei höherer Temperatur unter Anwendung der gleichen Menge Chlorsulfonsäure (bei kürzerer Einwirkungsdauer) nicht isoliert wurde, könnte vielleicht als Verseifungsvorgang aufgefaßt werden, der dann bei Anwendung eines größeren Überschusses des Reagens durch die sulfochlorierende, bzw. chlorierende Wirkung des Agens zurückgedrängt wird.

Das Verhalten des β -Naphthols gegenüber Chlorsulfonsäure erschien mit Rücksicht auf die Bedeutung der isomeren β -Naphtholsulfosäuren für die Farbstoffindustrie besonders

⁶ Ber. 26, 3031 (1893).

⁷ Ber. 30, 1463 (1897).

interessant, um so mehr da die Möglichkeit vorlag, daß die Einwirkung der Chlorsulfonsäure in anderem Sinne vor sich gehen könnte, wie diejenige der Schwefelsäure. Bei der Einwirkung der letzteren entstehen bekanntlich je nach den Versuchsbedingungen zunächst vier isomere Monosulfosäuren. Von diesen sind für die vorliegende Arbeit die 2-Naphthol-1-sulfosäure, die gegenwärtig mittels Chlorsulfonsäure hergestellt wird, bzw. die bei direkter Sulfurierung nur in geringer Menge entstehende 2-Naphthol-7-sulfosäure, welche ihrerseits bereits mit Chlorsulfonsäure weiterbehandelt wurde, von gewissem Interesse. Aus der 2-Naphthol-1-sulfosäure (infolge Umlagerung) sowie aus der 2-Naphthol-8-, bzw. 2-Naphthol-6-sulfosäure entstehen bei stärkerer Behandlung mit Schwefelsäure die 2-Naphthol-3,6-disulfosäure (R-Säure), bzw. die 2-Naphthol-6,8-disulfosäure (G-Säure) und endlich die 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure. Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphthol und Derivate desselben beziehen sich im allgemeinen lediglich auf die Bildung von Sulfosäuren. Im Falle der 2-Naphthol-3-carbonsäure wurde allerdings bereits mit Chlorsulfonsäure direkt ein Sulfochlorid erhalten⁸. Ferner hat — bereits nach Abschluß der vorliegenden Versuche — W. E. Steinkopf⁹ aus 2-Naphthol-6-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure ein Naphtholdisulfochlorid hergestellt, auf welches im nachstehenden noch zurückgekommen werden wird. (Siehe auch A. Claus und O. Schmidt¹⁰.)

Die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β -Naphthol wurde nun unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen studiert, um womöglich auch zu einem β -Naphtholmonosulfochlorid zu gelangen. Das Resultat war aber auch in diesem, wie in allen anderen bisher studierten Fällen ein negatives. Es wurden als erstes Einwirkungsprodukt β -Naphtholmonosulfosäuren erhalten, u. zw. bei Eiskühlung die 2-Naphthol-1-sulfosäure, bei Verwendung von Tetrachloräthan als Verdünnungsmittel dagegen und bei einer Reaktionstemperatur von 100° die technisch wichtige 2-Naphthol-6-sulfosäure. Diese Säure entstand in nahezu quantitativer Ausbeute, wobei sie unter Umgehung der Reinigung über das Calciumsalz durch direktes Aussalzen abgeschieden werden konnte. Der Stellungsnachweis wurde bei der zweitgenannten Säure durch Überführung in das 2,6-Dichlornaphthalin mittels Phosphorpentachlorid erbracht, während das Vorliegen der 2-Naphthol-1-sulfosäure durch die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes und die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe erwiesen erscheint. Diese Säure wurde übrigens bereits früher unter ähnlichen Bedingungen mittels Chlorsulfonsäure bereitet.

Wurde die Einwirkungsdauer der Chlorsulfonsäure auf

⁸ D. R. P. 264.786, Friedländer XI, 214.

⁹ Journal f. praktische Chemie 117, 76 (1927).

¹⁰ Ber. 19, 3173 (1837).

β -Naphthol (ohne Eiskühlung) verlängert und die zur Darstellung der 2-Naphthol-1-sulfosäure führenden Mengenverhältnisse dabei eingehalten, so entstanden bereits Naphtholdisulfochloride. Das unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sich bildende, aus Disulfochloriden bestehende Rohprodukt konnte durch fraktionierte Kristallisation in zwei isomere Verbindungen zerlegt werden, von denen die die Hauptmenge bildende bei 111°, die andere hingegen bei 177° schmilzt. Das quantitative Verhältnis der beiden Chloride konnte trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen nicht wesentlich beeinflusst werden. Versuche, die Stellung der Sulfochloridgruppen durch Überführung mittels Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Trichlornaphthaline zu ermitteln, blieben erfolglos, da aus dem Reaktionsprodukte bisher in reinem Zustande nur Pentachlornaphthalin isoliert werden konnte. Diese Untersuchungen wurden nicht fortgesetzt, da ein anderer Weg (siehe folgende Mitteilung) aussichtsreicher erschien.

Bei höherer Temperatur, bzw. intensiverer Einwirkung der Chlorsulfonsäure wurde sowohl aus β -Naphthol direkt als auch aus den beiden vorher erwähnten β -Naphtholdisulfochloriden ein und dasselbe β -Naphtholtrisulfochlorid erhalten, das auch aus technischer β -Naphtholtrisulfosäure bereitet werden konnte und dem daher die Formel eines 2-Naphthol-3,6,8-trisulfochlorids zugesprochen werden muß.

Die beiden erwähnten β -Naphtholdisulfochloride sowie das β -Naphtholtrisulfochlorid wurden zur genaueren Charakterisierung noch in die entsprechenden Anilide übergeführt.

Wurde die Reaktion zwischen β -Naphthol und Chlorsulfonsäure durch Anwendung eines noch größeren Überschusses an Chlorsulfonsäure, Verlängerung der Einwirkungsdauer und Erhöhung der Temperatur bis zur Siedetemperatur der Säure noch energischer gestaltet, so trat, wie dies die Untersuchung des bisher noch nicht endgültig aufgeklärten Reaktionsgemisches zeigte, die bereits wiederholt beobachtete oxydierende, bzw. oxydierend-chlorierende Wirkung des Reagens ein.

Versuchsteil.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf α -Naphthol.

Von

Erich Gebauer-Fülnegg und Eduard Petertil.

Unter Kühlung trat keine Reaktion ein. Wurde α -Naphthol bei Zimmertemperatur in die doppelte Gewichtsmenge Chlor-

sulfonsäure eingetragen, so trat hingegen unter Salzsäure- und Wärmeentwicklung Reaktion ein. Die nach einer halben Stunde fast gänzlich erstarrte Reaktionsmasse wurde mit einer nicht zu kleinen Menge Wasser verrührt, über Glaswolle abgesaugt, am Tonteller abgepreßt und über Ätzkali, bzw. Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Die wässrige Lösung der vorliegenden Verbindung gab mit Eisenchloridlösung eine tiefblaue, beim Kochen in Grün umschlagende Färbung analog derjenigen, die Schäffer¹¹ für 1-Naphthol-2-sulfosäure angibt. Mit verdünnter Salpetersäure entstand das von Darmstädter und Wichelhaus¹² aus der 1-Naphthol-2-, bzw. 1-Naphthol-4-sulfosäure erhaltene 2,4-Dinitro-1-naphthol vom F. P. 132°. Die weitere Beobachtung, daß sich die Säure aus ihrer Lösung in wenig Wasser durch eine gesättigte Kochsalzlösung in Form ihres Natriumsalzes ausfällen ließ — eine Reaktion, durch die sich nach Conrad und Fischer¹³ die 1-Naphthol-2-sulfosäure von der 1-Naphthol-4-sulfosäure unterscheidet — zeigte, daß sie als 1-Naphthol-2-sulfosäure aufzufassen sei, wofür auch die Schwerlöslichkeit der Calcium-, bzw. Bariumsalze sprach.

Wurde die Menge der Chlorsulfonsäure auf das Fünffache des angewendeten α -Naphthols und die Einwirkungsdauer auf 2½ Stunden gesteigert, so schieden sich aus der grün gefärbten dickflüssigen Reaktionsmasse kleine Kriställchen einer chlorhaltigen Verbindung ab. Bei Anwendung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erreichte die Abscheidung der Kristalle bereits nach 1½ Stunden ihren Höhepunkt. Aus 10 g α -Naphthol wurden nach dem Absaugen, Trocknen über Ätzkali und Chlorcalcium 10·5 g Rohprodukt erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol konnten durch langsames Auskristallisierenlassen wohlausgebildete sechseckige Kriställchen von konstantem F. P. 149° erhalten werden, deren Kristallform aus der beiliegenden, durch entsprechendes Auflegen auf lichtempfindliches Papier und Belichten¹⁴ hergestellten Abbildung 1 ersichtlich ist. Die chlorhaltigen Kristalle lösten sich



Abb. 1

¹¹ Ann. 152, 294 (1869).

¹² Ann. 152, 299 (1869).

¹³ 273, 109 und 115 (1893).

¹⁴ Ein analoges Verfahren wurde in der „Photographischen Korrespondenz“ 62, Nr. 3, S. 127 (1926), beschrieben.

schwer in siedendem Wasser, leichter in verdünnter Kalilauge. Die in der Siedehitze bereitete wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine starke Blaufärbung, die durch alkalische Verseifung bereitete Lösung kuppelte hingegen mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin nicht. Dieses Verhalten sowie die Analysen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindung wiesen darauf hin, daß 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid vorlag.

0.1323 g Substanz: 0.0214 g H₂O, 0.1696 g CO₂.
0.1738 g „ 0.0284 g H₂O, 0.2222 g CO₂.
0.1362 g „ 0.1152 g AgCl, 0.1875 g BaSO₄.
0.1681 g „ 0.1425 g AgCl, 0.2283 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₆O₅S₂Cl₂: C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: C 34.96, 34.87; H 1.81, 1.83; Cl 20.92, 20.97; S 18.91, 18.65.

Aus dem Filtrate der bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure erhaltenen Kristalle schieden sich beim Eingießen in konzentrierte Salzsäure kleine Mengen einer weißlichen Verbindung vom F. P. 153° ab, die, aus Benzol umkristallisiert, sich durch ihre Kristallform bereits vom 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid deutlich unterschieden und sich durch den Mischschmelzpunkt (158°) mit dem noch zu besprechenden 1-Naphtholtrisulfochlorid (F. P. 160°) als identisch erwiesen.

Das 1-Naphthol-2,4-disulfochlorid wurde durch halbstündiges Erhitzen mit 4 Mol. Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid übergeführt. Ohne Berücksichtigung der beim Erkalten sich abscheidenden kleinen, nadelförmigen Kriställchen wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand in Kalilauge gelöst und das Anilid mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt. Das Auflösen in Alkali und Ausfällen mit Säure wurde wiederholt, bis der konstante unter Zersetzung auftretende F. P. bei 228° lag. Die Analyse der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergab mit der Formel eines 1-Naphthol-2,4-disulfanilids übereinstimmende Werte.

0.1638 g Substanz: 0.1714 g BaSO₄.
0.1429 g „ 7.74 cm³ N (14°, 754 mm).

Ber. für C₂₂H₁₈O₅S₂N₂: S 14.12; N 6.17.

Gef.: S 14.37; N 6.39.

Wurde bei der Einwirkung der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure nach erfolgter Abscheidung der kleinen Kriställchen das Reaktionsgemisch länger stehengelassen, so ging die Abscheidung nach einigen Stunden wieder in Lösung. Nach 4–5 Tagen erstarrte die klare Lösung dann neuerlich zu feinen weißlichen Kristallen, die, abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure nachgewaschen, getrocknet und aus heißem Benzol umkristallisiert, schön ausgebildete Kristalldrüsen von konstantem

F. P. von 160° darstellten. Die durch längeres Kochen erhaltene wässrige Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine tiefblaue Färbung. Die Kristalle verwitterten an der Luft langsam, rascher im Exsikkator unter Entweichen von Benzol, welches bei 80—90° im Vakuum quantitativ abgegeben wurde, wobei der F. P. auf 172° stieg. Die Analysen des kristallbenzolfreien, bei 80—90° zur Konstanz gebrachten Produktes wiesen auf das Vorliegen eines 1-Naphtholtrisulfochlorids hin, diejenigen der über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz gebrachten kristallbenzolphaltigen Verbindung auf die Formel $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$, womit auch der Gewichtsverlust im Vakuum bei 80—90° in Übereinstimmung stand.

0.1183 g bei 80—90° getr. Substanz: 0.0131 g H₂O, 0.1178 g CO₂.

0.1392 g „ 80—90° „ „ 0.0163 g H₂O, 0.1381 g CO₂.

0.1453 g „ 80—90° „ „ 0.1433 g AgCl, 0.2301 g BaSO₄.

0.2018 g „ 80—90° „ „ 0.1964 g AgCl, 0.3236 g BaSO₄.

0.1276 g über Calciumchlorid getr. Substanz: 0.0204 g H₂O, 0.1532 g CO₂.

0.2099 g über Calciumchlorid getr. Substanz: 0.0171 g Gewichtsabnahme bei 80—90° im Vakuum.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: C 27.30; H 1.15; Cl 24.20; S 21.88.

Gef.: C 27.16, 27.06; H 1.24, 1.31; Cl 24.40, 24.08; S 21.75, 22.02.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$: C 32.60; H 1.68; C₆H₆ 8.15.

Gef.: C 32.75; H 1.79; C₆H₆ 8.15.

Die beim Verseifen dieses Trisulfochlorids durch Alkali erhaltene Lösung kuppelte mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin. Dies wies auf den nach den Beobachtungen von Friedländer und Lucht¹⁵, bzw. Friedländer und Taussig¹⁶ leicht verständlichen Austritt einer Sulfogruppe hin. Tatsächlich konnte nach dem Kochen einer gewogenen Menge des Trisulfochlorids mit 30 cm³ 2 n. Kalilauge durch sechs Stunden nach dem Neutralisieren mit Salzsäure die einer Sulfogruppe entsprechende Menge Schwefelsäure gefunden werden.

0.3362 g Substanz: 0.1821 g BaSO₄.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_3Cl_3$: für 1 S 7.29.

Gef.: 7.44.

Wurde eine gewogene Menge des kristallbenzolphaltigen, über Chlorcalcium getrockneten Produktes durch Kochen mit 25 cm³ konzentrierter Salzsäure verseift, so konnte ebenfalls in Übereinstimmung mit den Beobachtungen der oben zitierten Autoren der quantitative Austritt von zwei Sulfochloridresten festgestellt werden.

0.3068 g Substanz: 0.3028 g BaSO₄.

Ber. für $C_{10}H_5O_7S_2Cl_3 + \frac{1}{2} C_6H_6$: für 2 S 13.40.

Gef.: 13.56.

¹⁵ l. c.

¹⁶ l. c.

Aus dem nach der sauren Verseifung von der Schwefelsäure befreiten Filtrate konnte eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Sulfosäure isoliert werden, die ein in gesättigter Bariumchloridlösung schwer lösliches Bariumsalz lieferte und wahrscheinlich die 1-Naphthol-7-sulfosäure darstellen dürfte.

Das besprochene 1-Naphtholtrisulfochlorid entstand bei der Anwendung der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure bereits bei einstündiger Einwirkungsdauer bei Zimmertemperatur, bzw. (bei dreistündiger) bei 100° sowie bei 160°.

Wurde die ätherische Lösung des 1-Naphtholtrisulfochlorids bei Siedetemperatur tropfenweise mit der entsprechenden Menge Anilin versetzt, so entstand das Anilid, während bei sofortigem Versetzen mit der gesamten Menge des Anilins anscheinend beim Erhitzen eine Sulfogruppe austrat, da das 1-Naphthol-2,4-disulfanilid dabei gefaßt werden konnte. Das Trisulfanilid, welches nach vorheriger teilweiser Zersetzung den F.P. von 240° zeigte, gab nach dem Trocknen im Vakuum einen Stickstoffwert, welcher mit der Formel eines 1-Naphtholtrisulfanilids in Übereinstimmung stand.

0.1287 g Substanz: 7.45 cm³ N (15°, 746 mm).

0.1507 g „ 9.12 cm³ N (17°, 749 mm).

Ber. für C₂₈H₂₃O₇S₃N₃: N 6.90.

Gef.: N 6.72, 7.02.

Wurde α -Naphthol mit der zweifachen Menge Chlorsulfonsäure bei 100° durch 3 Stunden behandelt, so entstand ein schwach grünlich gefärbtes, festes, in Wasser leicht lösliches Reaktionsprodukt, dessen Lösung mit Eisenchloridlösung eine beim Erhitzen beständig blaue Färbung gab. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstand auch aus dieser Verbindung das bereits bei der 1-Naphthol-2-sulfosäure erwähnte 2, 4-Dinitro-1-naphthol. Aus der wässrigen Lösung des Kalisalzes konnte weder mit Kochsalzlösung noch mit Alkohol eine Fällung erhalten werden. Auch mit Bariumchlorid-, Calciumchlorid-, Kupfersulfat- sowie Bleiacetatlösung entstand keine Fällung. Auf Grund dieser Beobachtungen dürfte die 1-Naphthol-4-sulfosäure vorliegen.

Wurde α -Naphthol mit zwei Teilen Chlorsulfonsäure durch 3 Stunden auf 160° erhitzt, so entstand ein schwarzes, sprödes, sehr hygroskopisches, in Wasser mit schmutziggrüner Farbe lösliches Produkt, das weder mit diazotiertem *p*-Nitranilin kuppelte noch mit Eisenchloridlösung reagierte. Die aus der wässrigen Lösung mit konzentrierter Salzsäure fällbare Verbindung konnte nach dem Trocknen über Ätzkali aus der wässrigen Lösung mit Bleiacetatlösung in Form eines schwarz gefärbten Bleisalzes ausgefällt werden.

Durch dreistündiges Erhitzen von α -Naphthol mit der

zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure auf 160° entstand ein dünnflüssiges Reaktionsgemisch, das in konzentrierte Salzsäure gegossen und nach dem Absaugen in üblicher Weise von anhaftender Säure und Feuchtigkeit befreit wurde. Aus der dunklen harzigen Reaktionsmasse konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol und Benzin eine geringe Menge eines gelben Kristallpulvers abgeschieden werden, welches unter Zersetzung konstant bei 214° schmolz. Mit Kalilauge entstand eine stark rot gefärbte, auf Zusatz von Säure sich gelb färbende Lösung. Sowohl die wässrige als auch die nach dem Verseifen mit Lauge und anschließender Neutralisation erhaltene Lösung zeigte keine Eisenchloridreaktion und kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin nicht. Auf Grund der vorliegenden Analysenwerte der vakuumtrockenen Verbindung dürfte es sich um ein Trichlornaphthalinsulfochlorid handeln.

0.0800 g Substanz: 0.1399 g AgCl, 0.0561 g BaSO₄.

0.1452 g „ 0.1039 g BaSO₄.

Ber. für C₁₀H₄O₂Cl₄S: Cl 42.99; S 9.72.

Gef.: Cl 43.26; S 9.63, 9.83.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf β-Naphthol.

Von

Eugen Blumenstock-Halward und Kurt Winter.

Wurde β-Naphthol unter Eiskühlung in 3 Mol. Chlorsulfonsäure eingerührt, wobei eine Temperaturerhöhung über 15° vermieden wurde, so entstand lediglich die unter ähnlichen Bedingungen bereits dargestellte 2-Naphthol-1-sulfosäure, wie dies die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes der entstandenen Säure sowie die leichte Abspaltbarkeit der Sulfogruppe — bereits beim Einengen der stark sauren wässrigen Lösung am Wasserbade wurde β-Naphthol wiedergewonnen — zeigte. Wurde das oben angegebene Reaktionsgemenge 12 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so löste es sich beim Eintragen in Wasser nicht mehr vollständig auf, es verblieb vielmehr ein öliges Produkt, das sich nach dem Trocknen seiner ätherischen Lösung über Chlorecalcium und Verdunsten des Äthers aus einer Schwefelkohlenstofflösung kristallinisch abschied. Das ganze Verhalten der hierbei erhaltenen Kristalle (F.P. und Eisenchloridreaktion) wies auf das Vorliegen des noch zu besprechenden β-Naphtholdisulfochloridgemisches hin.

Wurde β-Naphthol mit 1 Mol. Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Verdünnungsmitteln (Tetrachloräthan) auf 130° erhitzt, bzw. wurde geschmolzenes β-Naphthol zu etwa 1 Mol. Chlorsulfonsäure zutropfen gelassen, so entstand 2-Naphthol-6-sulfosäure. Bei der Anwendung von Acetyl-β-naphthol, welches sich in 2, bzw. 4 Mol. Chlorsulfonsäure unter starkem Auf-

schäumen und Erwärmen auflöst, konnte nur eines der noch zu besprechenden β -Naphtholdisulfochloride gefaßt werden. Schäffersalz ging bei der Behandlung mit 2 Mol. Chlorsulfonsäure teilweise in eine β -Naphtholdisulfosäure über, während bei Anwendung von 4 Mol. Chlorsulfonsäure bereits eines der noch zu besprechenden β -Naphtholdisulfochloride entstand. Auch aus dem bei Acetylieren des Schäffersalzes erhaltenen Acetylderivate konnte bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure nur ein β -Naphtholdisulfochlorid erhalten werden. Ein β -Naphtholmonosulfochlorid war bei all den Versuchen nicht zu fassen.

Die bereits erwähnte Behandlung von β -Naphthol mit Chlorsulfonsäure in Gegenwart von Tetrachloräthan führte zu einem guten Darstellungsverfahren für das Schäffersche Salz. 100 g getrocknetes, pulverisiertes β -Naphthol wurden in 100 cm³ Tetrachloräthan suspendiert und durch einen Tropftrichter nach und nach mit 82 g Chlorsulfonsäure versetzt. Die unter heftigem Aufschäumen entstehende dunkelbraune Lösung wurde, nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, 3 Stunden lang auf 100° erwärmt. Nach einiger Zeit verdickte sich die einheitliche, zähflüssige Lösung zu einem körnigen Kuchen, über den sich eine milchige, die kleinen Mengen unverbrauchtes β -Naphthol enthaltende Schichte von Tetrachloräthan abschied. Nach dem Abgießen derselben wurde aus der warm bereiteten wässerigen Lösung des ungelöst zurückbleibenden Reaktionsproduktes nach dem Abkühlen die Sulfosäure mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten Kochsalzlösung ausgefällt, scharf abgesaugt, mit Alkohol oder Kochsalzlösung nachgewaschen und bei 100° getrocknet. Das so isolierte Reaktionsprodukt, das mit konzentrierter Salpetersäure die für die 2-Naphthol-6-sulfosäure charakteristische Rotfärbung gab, kupelte mit diazotiertem Anilin sofort zu einem dunkelroten löslichen Azofarbstoff. Das Natriumsalz gab, nach den Angaben von Ad. Claus und O. Zimmermann¹⁷ mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid innig verrieben und durch 5 Stunden auf 160° erwärmt, nach dem Erkalten ein körnig erstarrtes braunes Gemenge, welches, in Wasser eingetragen, ein gelbliches Pulver lieferte. Bei der Wasserdampfdestillation desselben schied sich in der Vorlage ein weißes kristallinisches Pulver ab. Dieses wurde behufs Entfernung eventuell entstandener Oxynaphthalinderivate mit Lauge gewaschen, wobei keine Gewichtsabnahme zu konstatieren war. Aus Alkohol umkristallisiert, wurden weiße Spieße erhalten, die den von den genannten Autoren für das 2, 6-Dichlornaphthalin angegebenen F.P. von 135° zeigten und im Vakuum getrocknet einen mit dem berechneten übereinstimmenden Chlorwert gaben.

¹⁷ Ber. 14, 1477 (1881).

0.1462 g Substanz: 0.2143 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$: Cl 36.01.

Gef.: Cl 36.26.

Wurde β -Naphthol bei Zimmertemperatur unter Rühren in 10 Teile Chlorsulfonsäure eingetragen und dabei Erwärmung über 35° vermieden, so gab die entstandene dunkelgrüne Lösung, nach dem Erkalten vorsichtig in Eiswasser gegossen, eine grünlichweiße Abscheidung. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein braunes Öl, das durch wiederholte Extraktion mit vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoff (bereits Spuren von Feuchtigkeit verhindern die Kristallisation) in Lösung gebracht wurde. Beim Verdunsten schieden sich an den Wandungen haftende Nadeln und Blättchen ab, deren F. P. zwischen 103° und 160° schwankte und sich meist über mehrere Grade ausdehnte. Entsprechend dieser Beobachtung konnte das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff in zwei Verbindungen zerlegt werden, deren Löslichkeitsverhältnisse allerdings sehr ähnliche waren. Den verhältnismäßig leichter löslichen Blättchen kam der konstante F. P. von 111° , den etwas schwerer löslichen harten Nadeln der von 177° zu. Beide Verbindungen, die auch in drusenförmigen Aggregaten auftraten, waren in kaltem Wasser unlöslich und wurden erst durch längeres Kochen mit demselben verseift, worauf dann mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung auftrat. Die beiden Sulfochloride lösten sich ferner leicht in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, hochsiedendem Benzin und Benzol. Die Analysen der im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Verbindungen gaben in beiden Fällen Werte, die mit den für ein β -Naphtholdisulfochlorid berechneten übereinstimmten.

1. Verb. vom F. P. 111° :0.1295 g Substanz: 0.0209 g H_2O , 0.1670 g CO_2 .0.1087 g „ 0.0181 g H_2O , 0.1394 g CO_2 .0.1359 g „ 0.1126 g AgCl, 0.1905 g $BaSO_4$.0.1218 g „ 0.1016 g AgCl, 0.1645 g $BaSO_4$.2. Verb. vom F. P. 177° :0.1512 g Substanz: 0.0203 g H_2O , 0.1952 g CO_2 .0.1209 g „ 0.0199 g H_2O , 0.1561 g CO_2 .0.1228 g „ 0.1046 g AgCl, 0.1702 g $BaSO_4$.0.1423 g „ 0.1188 g AgCl, 0.1971 g $BaSO_4$.Ber. für $C_{10}H_6O_5S_2Cl_2$: C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: 1. C 35.17, 34.98; H 1.81, 1.86; Cl 20.50, 20.64; S 19.25, 18.55.

2. C 35.21, 35.21; H 1.50, 1.84; Cl 21.07, 20.58; S 19.04, 18.96.

Wie schon aus der besprochenen Aufarbeitung des Sulfurierungsgemisches ersichtlich, sind die beiden aus β -Naphthol

erhaltenen Disulfochloride gegen Wasser bedeutend widerstandsfähiger wie die analogen Derivate des Benzols. Nach vollständiger Reinigung sind sie praktisch wasserunlöslich. Ausschließlich nur eines der beiden Naphtholdisulfochloride aus β -Naphthol herzustellen, gelang trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht. Auch das Mengenverhältnis der beiden isomeren Verbindungen konnte nicht wesentlich beeinflusst werden. Bei Versuchen, die Stellung der Sulfochloridgruppen durch Austausch derselben gegen Chlor beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr zu ermitteln, konnte bisher aus dem Reaktionsprodukt lediglich eine bei 200° schmelzende Verbindung gefaßt werden, deren Analyse auf das Vorliegen von Perchlornaphthalin¹⁸ hinwies.

0.1253 g Substanz: 0.3589 g AgCl.

Ber. für $C_{10}Cl_8$: Cl 70.27.

Gef.: Cl 70.86.

Aus dem Gemisch der beiden β -Naphtholdisulfochloride wurde auf dem üblichen Wege das Anilid hergestellt. Es gelang nicht, das Gemenge der entstandenen zwei Anilide, dessen F. P. zwischen 105 und 125° lag, zu zerlegen. Die Analyse dieses vakuumgetrockneten Gemisches gab mit der Formel eines β -Naphtholdisulfanilids übereinstimmende Werte. Wurde das Disulfochlorid vom F. P. 111° in ätherischer Lösung mit 4 Mol. Anilin gekocht, der Ätherrückstand mit verdünnter Salzsäure vom überschüssigen Anilin befreit, das verbleibende weiße Pulver aus Benzol wiederholt umkristallisiert, so konnten feine weiße Nadeln vom F. P. 188 — 189° erhalten werden. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig lag der F. P. bei 191° . Das Anilid war in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform leicht, in hochsiedendem Benzin und Benzol schwerer löslich. Die Analysen der aus Benzol erhaltenen, im Vakuum getrockneten kleinen Prismen gaben mit den für ein β -Naphtholdisulfanilid berechneten übereinstimmende Werte. Dies traf auch zu bei dem auf analogem Wege aus dem β -Naphtholdisulfochloride vom F. P. 177° erhaltenen Disulfanilide vom konstanten F. P. 231° .

1. Anilidgemisch:

0.1039 g Substanz: 0.0327 g H_2O , 0.2214 g CO_2 .

0.1149 g „ 6.7 cm^3 N (19° , 730 mm).

0.1284 g „ 0.1310 g $BaSO_4$.

2. Anilid vom F. P. 188 — 189° :

2.480 mg Substanz: 0.147 cm^3 N (23° , 737 mm) (nach Pregl).

1.232 mg „ 0.073 cm^3 N (24° , 737 mm) „ „

¹⁸ Ber. 9, 1487 (1876); F. P. 203° .

3. Anilid vom F. P. 231°:

0·1006 g Substanz: 0·0380 g H₂O, 0·2138 g CO₂.4·824 mg „ 0·276 cm³ N (20°, 734 mm). †Ber. für C₁₂H₁₁O₂N₂S₂: C 58·11; H 3·99; N 6·17; S 14·12.

Gef.: 1. C 58·11; H 3·52; N 6·55; S 14·01. 2. N 6·63, 6·60.

3. C 57·96; H 4·23; N 6·44.

Wurde die dunkelgrüne, beim Eintragen von β -Naphthol in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure entstehende Lösung durch 2½ Stunden im Ölbade auf eine Außentemperatur von 130—140° erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und, da das entstandene Produkt gegen Wasser wenig beständig war, rasch mit Äther ausgeschüttelt, so hinterließ die über Calciumchlorid getrocknete Lösung ein dickes, syrupöses Öl, das beim Kochen mit gut getrocknetem Schwefelkohlenstoff zum großen Teil in Lösung ging. Aus dieser Lösung schieden sich an den Gefäßwänden anhaftende büschelförmige gelbliche Nadeln ab, die erst nach mehrmaligem Umkristallisieren weiß wurden und dann den konstanten F. P. von 196° zeigten. Sie waren in Äther, Essigäther und Chloroform ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Benzol schwerer löslich, Aceton und Alkohol lösten bereits in der Kälte jedoch unter teilweiser Verseifung. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchloridlösung eine rotbraune, die wässrige Lösung eine blauviolette Färbung. Das gereinigte Chlorid war gegen Wasser viel beständiger als das Rohprodukt und wurde von demselben erst in der Hitze unter Verseifung gelöst. Für die präparative Bereitung empfiehlt es sich, das mit Chlorsulfonsäure erhaltene Reaktionsgemisch nicht in Wasser, sondern in konzentrierte Salzsäure zu gießen, wobei aus 5 g β -Naphthol 11 g eines körnigen über Glaswolle gut absaugbaren Produktes erhalten werden. Die anhaftende Salzsäure verhindert jedoch bei dieser Art der Aufarbeitung die Kristallisation weitgehend. Die Analysen der vakuumtrockenen Verbindung gaben mit der Formel eines β -Naphtholtrisulfochlorids übereinstimmende Werte.

0·1196 g Substanz: 0·0117 g H₂O, 0·1171 g CO₂.0·0883 g „ 0·0871 g AgCl, 0·1400 g BaSO₄.0·1336 g „ 0·1303 g AgCl, 0·2144 g BaSO₄.Ber. für C₁₀H₇O₇S₃Cl₃: C 27·30; H 1·15; Cl 24·20; S 21·88.

Gef.: C 26·81; H 1·09; Cl 24·40, 24·13; S 21·78, 22·04.

2-Naphthol-3,6-disulfosäure konnte durch Behandeln mit der zehnfachen Menge Chlorsulfonsäure durch zwölf Stunden bei Zimmertemperatur ebenfalls in das besprochene β -Naphtholtrisulfochlorid übergeführt werden. Auch die beiden aus β -Naphthol dargestellten Disulfochloride gaben, mit Chlorsulfonsäure erwärmt, das oben behandelte β -Naphtholtrisulfochlorid. Dieses wurde endlich auch, wie dies der F. P. und der Mischschmelzpunkt zeigten, aus 2-Naphthol-3,6,8-trisulfosäure

beim Eintragen in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure und zweistündiges Erhitzen auf 130° erhalten. Durch die letzte Art der Darstellung erscheint die Stellung der drei Sulfochloridgruppen erwiesen.

Das 2-Naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid wurde analog, wie bei den Disulfochloriden schon beschrieben, in das Anilid übergeführt. Aus der wässerig-alkalischen Lösung schied sich nach dem Schütteln mit Tierkohle beim Ansäuern das Anilid in amorphen Flocken, bzw. nach wiederholter Durchführung dieses Vorganges in Form eines weißen Pulvers vom F. P. 140—145° ab. Dieses ist in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig leicht, in Benzin, Benzol, Chloroform hingegen sehr schwer löslich. Die besprochene Verbindung entstand auch aus 2-Carbäthoxy-naphthol-3, 6, 8-trisulfochlorid, welches für andere Zwecke hergestellt wurde¹⁹, beim Überführen in das Anilid. Der F. P. des aus Essigsäure umkristallisierten Anilids lag dann konstant bei 151—155° und gab das so erhaltene Produkt mit einem durch Verseifen aus demselben bereiteten vom F. P. 152—155° bei der Bestimmung des Mischschmelzpunktes keine Depression, so daß angenommen werden kann, daß in der aus Essigsäure umkristallisierten Verbindung die Carbäthoxygruppe bereits ausgetreten war. Die Analysen der im Vakuum zur Konstanz gebrachten Verbindung ergaben Werte, welche mit den für ein Naphtholtrisulfanilid berechneten in Übereinstimmung standen.

| | |
|--------------------|---|
| 4.033 mg Substanz: | 1.375 mg H ₂ O, 8.099 mg CO ₂ . |
| 3.629 mg „ | 1.268 mg H ₂ O, 7.295 mg CO ₂ . |
| 0.1276 g „ | 7.85 cm ³ N (24°, 740 mm). |
| 0.1042 g „ | 0.1185 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₂₀H₁₃O₇S₃N₃: C 55.13; H 3.80; N 6.90; S 15.79.

Gef.: C 54.70, 54.82; H 3.81, 3.91; N 6.88; S 15.62.

Wurde β-Naphthol mit der fünfzigfachen Menge Chlorsulfonsäure 80 Stunden auf 150—160° erhitzt, so schied sich am Boden der anfangs dunkelgrünen, sich allmählich rötlich färbenden Lösung schon nach 45 Stunden ein festes Produkt ab. Wurde nach 80 Stunden von diesem Bodenkörper abgegossen und die Lösung in Eiswasser eingetragen, so schied sich eine rötliche Gallerte ab, die mit der vorher erwähnten Abscheidung identisch zu sein schien. Beim Erhitzen des Rohproduktes, welches durch Kristallisation bisher nicht zerlegt werden konnte und mit Wasserdampf nicht flüchtig war, konnten in der Vorlage geringe Mengen weißer, nadelförmiger Kristalle neben einer rötlichen kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit gefaßt werden. Die Trennung der beiden Stoffe konnte auf mechanischem Wege durchgeführt werden. Die erstgenannte Verbindung war chlorhaltig und schwefelfrei, sie löste sich in Alkali und zeigte den F. P. von 120—122°. Sie könnte vielleicht

¹⁹ Noch unveröffentlichte Mitteilung.

mit dem von Claus und Schmidt²⁰ aus technischem G-Salz mit Phosphorpentachlorid erhaltenem Dichlornaphthalin vom F. P. 125° identisch sein. Das zweite Produkt zeigte den F. P. von 135—140°, enthielt Chlor und Schwefel und dürfte aus einem Gemenge chinoider *p*-Naphthochinonderivate bestehen, die teilweise auch schwefelhaltige Reste enthalten.

²⁰ Ber. 19, 3174 (1886).

Chl
bei
ten
177
mö
stit
Sch
der
beiz
2-N
unt
der
fels
tho
chlo
dire
zeig
vor
halt
β-N
von
thol

sulf
herz
die
dure
dan
in d
grup
denj
schic
kon
säur
säur
2-Na

Zur Konstitutionsermittlung der β -Naphtholdisulfochloride

Von

Jakob Pollak und Eugen Blumenstock-Halward

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Wie in der letzten Mitteilung „Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole“¹ mitgeteilt wurde, entstanden bei der Einwirkung derselben auf β -Naphthol bei Zimmertemperatur zwei β -Naphtholdisulfochloride (F. P. 111°, bzw. 177°), deren Konstitution nicht a priori feststand, da es doch möglich ist, daß Chlorsulfonsäure den Eintritt der substituierenden Gruppen an anderen Stellen bewirkt wie Schwefelsäure. Um eine Entscheidung bezüglich der Stellung der Sulfochloridreste in diesen beiden Disulfochloriden herbeizuführen, wurden zunächst die 2-Naphthol-6-, bzw. die 2-Naphthol-8-sulfosäure der Einwirkung von Chlorsulfonsäure unterworfen, in der Erwartung, daß analog zur Überführung der genannten zwei β -Naphtholmonosulfosäuren mittels Schwefelsäure in die beiden auch aus β -Naphthol erhältlichen β -Naphtholdisulfosäuren auch bei dieser Reaktion dieselben Disulfochloride entstehen würden, die sich aus β -Naphthol bei der direkten Einwirkung von Chlorsulfonsäure gebildet hatten. Es zeigte sich, daß aus der erstgenannten Säure tatsächlich das vorher erwähnte β -Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 111° erhalten wurde, während die zweitgenannte Säure ein drittes β -Naphtholdisulfochlorid (F. P. 161–162°) lieferte, dessen Anilid von den Aniliden der beiden aus β -Naphthol erhaltenen β -Naphtholdisulfochloride verschieden war.

Um die dem 2-Naphthol-6,8-, bzw. dem 2-Naphthol-3,6-disulfochlorid entsprechenden Anilide auf einwandfreiem Wege herzustellen, wurden hierauf in der G-, bzw. R-Säure zunächst die Hydroxylgruppen durch Acetylieren, bzw. vorteilhafter durch Verestern mit Chlorkohlensäureäthylester geschützt, dann die so erhaltenen Produkte chloriert, hierauf die Chloride in die Anilide übergeführt und durch Verseifen die Hydroxylgruppe frei gemacht. Die so bereiteten Anilide erwiesen sich von denjenigen der aus β -Naphthol dargestellten zwei Chloride verschieden. Das aus der 2-Naphthol-6,8-disulfosäure erhaltene konnte jedoch mit dem dritten aus der 2-Naphthol-8-monosulfosäure bereiteten indentifiziert werden. Die 2-Naphthol-8-sulfosäure war also bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure in das 2-Naphthol-6,8-disulfochlorid übergegangen. In den beiden aus

¹ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1923).

β -Naphthol bereiteten Disulfochloriden können, wie die besprochenen Versuche zeigen, die Sulfochloridreste sich nicht in der Stellung 3, 6, bzw. 6, 8 befinden; sie müssen vielmehr an anderen Stellen eingetreten sein, wie die Sulforeste in den bei der Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden zwei β -Naphtholdisulfosäuren. Dies erscheint bei entsprechender Prüfung des bereits in der Literatur angeführten Tatsachenmaterials nicht überraschend, da doch Chlorsulfonsäure bekanntlich β -Naphthol in der Kälte in Stelle 1 substituiert und auch die 2-Naphthol-7-sulfosäure, die mit Schwefelsäure eine 2-Naphthol-3,7-disulfosäure liefert, nach O. Dressel und R. Köthe² mit Chlorsulfonsäure eine 2-Naphthol-1,7-disulfosäure gibt.

Um die Frage nach der Stellung der Substituenten in den beiden aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloriden womöglich aufzuklären, wurde hierauf 2-Naphthol-1-sulfosäure mit Chlorsulfonsäure in der Kälte behandelt, wobei dann das bereits aus β -Naphthol, bzw. aus 2-Naphthol-6-sulfosäure erhaltene Disulfochlorid vom F. P. 111° entstand, welches folglich als 2-Naphthol-1,6-disulfochlorid aufzufassen ist und nicht, wie dies W. Steinkopf³ annimmt, als α -Naphthol-3,6-disulfochlorid.

Ob das von obgenanntem Autor aus β -Naphthol bei der Einwirkung von Fluorsulfonsäure erhaltene Disulfofluorid die Substituenten an den von ihm angenommenen Stellen enthält oder ob auch bei dieser Reaktion die Substituenten analog eintreten wie bei derjenigen mit Chlorsulfonsäure, kann ohne eigene Versuche nicht festgestellt werden.

Mit der auf Grund der oben besprochenen Versuche festgestellten Konstitution des β -Naphtholdisulfochlorids vom F. P. 111° steht auch das Verhalten beim Kuppeln mit diazotierten Basen in Übereinstimmung, indem eine normale Farbstoffbildung nur allmählich (offenbar nach erfolgtem Austritt der in Stellung 1 befindlichen Sulfochloridgruppe) vor sich geht. Bezüglich eventuell intermediär eintretender Bildung von Sauerstoffdiazooäthern siehe die vorläufige Mitteilung von J. Pollak und E. Gebauer-Fülnegg (Anz. d. Ak. d. Wiss. 1926, Nr. 17).

Das 2-Naphthol-1,6-disulfochlorid ging bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, wie dies in der vorstehenden Mitteilung gezeigt wurde, in das 2-Naphthol-3,6,8-trisulfochlorid über. Dies steht mit der oben ermittelten Stellung der Substituenten in den Disulfochloriden nicht im Widerspruch, da diese Überführung in der Hitze erfolgt, wobei die in der labilen 1-Stellung befindliche Sulfochloridgruppe wandert.

Da die Chlorsulfonsäure in der Kälte in β -Naphthol zunächst in Stellung 1 eintritt, so lag es auf Grund des vorstehend besprochenen Befundes nahe, auch für das zweite aus β -Naphthol bei Zimmertemperatur entstehende Disulfochlorid eine

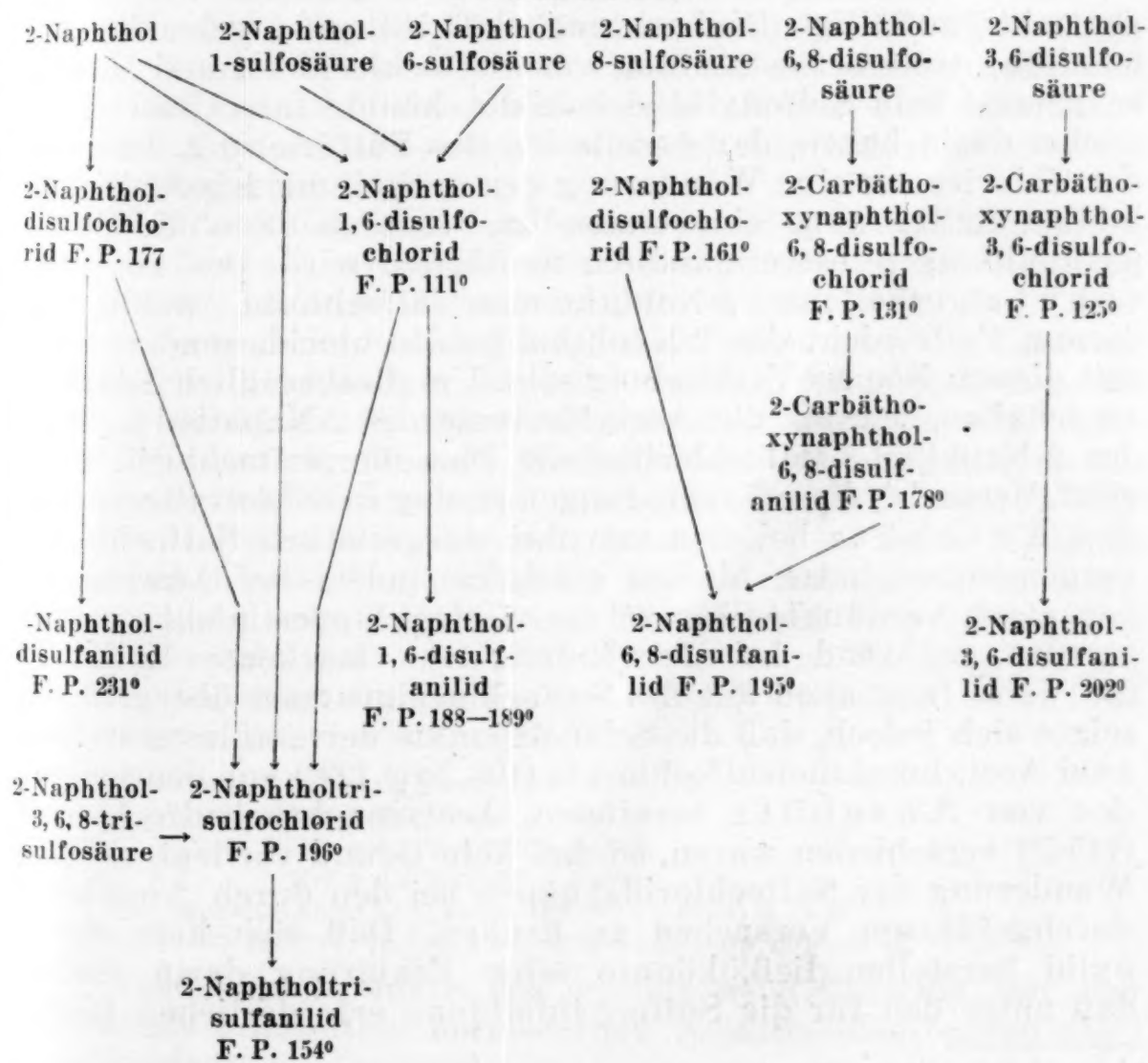
² Ber. 27, 1193 (1894), D. R. P. 77.596; Friedländer IV, 536.

³ Journ. f. prakt. Chemie 117, 76 (1927).

gungen noch vor Eintritt einer Kondensation die in Stelle 1 befindliche Sulfochloridgruppe wandert.

Die Acetylderivate des 2-Naphthol-6-sulfochlorids, bzw. des 2-Naphthol-8-sulfochlorids wurden zur weiteren Charakterisierung auch in die entsprechenden Anilide und durch deren Verseifung in die Anilide der betreffenden freien 2-Naphtholsulfochloride übergeführt. Das erstere der hiebei erhaltenen Naphtholsulfanilide wurde bereits im D. R. P. 278.091⁷ aus dem 2-Naphthol-1-carbonsäure-6-sulfochlorid unter Abspaltung der Carboxylgruppe hergestellt, ferner von Th. Zincke und R. Dereser⁸ von 2-Carbäthoxynaphthol-6-sulfosäure ausgehend. Der im D. R. P. angegebene Schmelzpunkt weicht von dem von Zincke beobachteten wesentlich ab. Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung wurde der von Zincke angegebene Schmelzpunkt einmal beobachtet, während in der Regel eine Verbindung erhalten wurde, die den im D. R. P. angegebenen Schmelzpunkt zeigte. Es handelt sich offenbar um zwei

Tabellarische Übersicht der β -Naphtholdisulfochloride.



⁷ Friedländer XII, 178.

⁸ Ber. 57, 352 (1918).

Formel anzunehmen, in welcher eine Sulfochloridgruppe sich in Stellung 1 befindet. Als solche kam zunächst diejenige eines 2-Naphthol-1,8-disulfochlorids in Betracht. Versuche, diese Peristellung, für welche einzelne Beobachtungen sprechen, nachzuweisen, blieben vorläufig erfolglos. Gegen diese Formel spricht die von Armstrong und Wynne⁴ aufgestellte Regel, nach der Sulfogruppen in Naphthalinderivate niemals in ortho-, para- oder peri-Stellung zueinander eintreten können. Ausnahmen von dieser Regel haben aber bereits O. Dressel und R. Köthe⁵ zumindest bezüglich des Eintrittes in ortho-Stellung aufgefunden. Versuche zur Ermittlung der Stellung der Sulforeste in der zweiten der beiden aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloride sind im Gange.

Da, wie in der letzten Mitteilung über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenole gezeigt worden ist, auf diesem Wege keine Monosulfosäuren hergestellt werden konnten, so wurden Derivate derselben auf anderem Wege bereitet, worüber im Anschlusse berichtet werden soll.

Das freie 2-Naphthol-1-sulfochlorid hatte bereits Anschütz⁶ über die Acetylverbindung hergestellt. Die hierbei gemachte auffällige Beobachtung, daß bei entsprechender Behandlung trotz ortho-Stellung von Sulfochloridrest und Hydroxylgruppe kein Sulfonylid sich bildet, könnte ihre Ursache zunächst darin haben, daß bereits bei der Sulfurierung, bzw. bei der Chlorierung eine Wanderung der in Stellung 1 befindlichen labilen Sulfogruppe eingetreten ist, wodurch dann die Sulfonylidbildung selbstverständlich unmöglich wird. Das von Anschütz erhaltene β -Naphtholmonosulfochlorid müßte in diesem Falle nicht das 2-Naphthol-1-sulfochlorid, sondern eine mit diesem isomere Verbindung sein. Um diesbezüglich Klarheit zu schaffen, wurden die Acetylderivate des 2-Naphthol-6-, bzw. des 2-Naphthol-8-sulfochlorids mit Phosphorpentachlorid chloriert. Versuche, diese Verbindungen analog zu entacetylieren, wie dies Anschütz bei dem von ihm dargestellten Sulfochloride vorgenommen hatte, blieben erfolglos, indem bei Anwendung von stark verdünnter Lauge die Acetylgruppen nicht verseift wurden, während bei Anwendung von stärkerer Kalilauge die Verseifung auch auf die Sulfochloridgruppen übergriff. Es zeigte sich jedoch, daß die Schmelzpunkte der neu hergestellten zwei Acetylnaphtholsulfochloride (103, bzw. 129°) von demjenigen des von Anschütz bereiteten Acetylnaphtholsulfochlorids (115·5°) verschieden waren, so daß kein Grund vorliegt, an eine Wanderung der Sulfochloridgruppen bei den durch Anschütz durchgeführten Versuchen zu denken. Daß sich kein Sulfonylid herstellen ließ, könnte seine Erklärung darin finden, daß unter den für die Sulfonylidbildung erforderlichen Bedin-

⁴ Proc. Chem. Soc. 1890, 130.

⁵ Ber. 27, 1193 (1894).

⁶ Ann. 415, 90 (1918).

Modi
D. R.
Zin
erwi
die A

Chlor
dann
eine
stoff
arbe
erha
Rück
krist
stell
chlor

säur
F. P.
bzw.
keine

säure
eine
calci
mitt
Lösu
Kris
dem
zeigt
Schw
deren
Färb
Gew
chl

0·1230
0·1405
0·1520
0·1376

beide
erga

Modifikationen, von denen die höher schmelzende, stabilere im D. R. P. beschrieben erscheint. Die nach der Vorschrift von Zincke über die Carbäthoxyderivate hergestellten Anilide erwiesen sich bei beiden Naphthosulfochloriden als mit den über die Acetylverbindungen bereiteten identisch.

Versuchsteil.

Mitbearbeitet von Alexander Schlesinger, Viktor Weinmayr und Kurt Winter.

Wurde 2-Naphthol-6-sulfosäure in die zehnfache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen, wobei deutliche Reaktion eintrat, dann nach längerem Stehen in Wasser gegossen, so schied sich eine nach wiederholtem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 111° konstant schmelzende Verbindung ab. Behufs Aufarbeitung kann auch zunächst die beim Eingießen in Wasser erhaltene Abscheidung mit Äther aufgenommen und dann der Rückstand der ätherischen Lösung aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert werden. Der Mischschmelzpunkt des so dargestellten Chlorids mit dem aus β -Naphthol erhaltenen Disulfochloride vom gleichen F. P.⁹ gab keine Depression.

Wurde 2-Naphthol-1-sulfosäure analog mit Chlorsulfonsäure behandelt, so entstand ebenfalls ein Sulfochlorid vom F. P. 111° , dessen Mischschmelzpunkt mit dem aus β -Naphthol, bzw. aus 2-Naphthol-6-sulfosäure bereiteten Chloride ebenfalls keine Depression zeigte.

Wurde 2-Naphthol-8-sulfosäure analog mit Chlorsulfonsäure behandelt, so schied sich beim Eingießen in Eiswasser eine braune, klebrige Gallerte aus, deren ätherische, über Chlorcalcium getrocknete Lösung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein dickflüssiges Öl (2.5 g aus 5 g) hinterließ. Aus der Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff schieden sich dann Kristalldrusen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus dem genannten Lösungsmittel den konstanten F. P. von $161\text{--}162^{\circ}$ zeigten. Die gegen Wasser sehr beständige, in Äther leicht, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer lösliche Verbindung, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung zeigte, gab nach dem Trocknen im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz mit der Formel eines Naphtholdisulfochlorids übereinstimmende Werte

0.1230 g Substanz: 0.0262 g H_2O , 0.1591 g CO_2 .

0.1405 g " 0.0262 g H_2O , 0.1807 g CO_2 .

0.1520 g " 0.1256 g AgCl , 0.2114 g BaSO_4 .

0.1376 g " 0.1141 g AgCl , 0.1922 g BaSO_4 .

Ber. für: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{S}_2\text{Cl}_2$: C 35.18; H 1.77; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: C 35.28, 35.08; H 2.38, 2.09; Cl 20.44, 20.51; S 19.10, 19.18.

Mischschmelzpunkte des vorliegenden Chlorids mit den beiden aus β -Naphthol hergestellten Naphtholdisulfochloriden⁹ ergaben deutliche Depressionen.

⁹ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1928).

Aus dem Naphtholdisulfochloride vom F. P. 161—162° wurde auf dem üblichen Wege ein Anilid bereitet, welches, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. 195° zeigte. Die Analysen der vakuumkonstanten Verbindung gaben mit den für die Formel eines Naphtholdisulfanilids berechneten übereinstimmende Werte.

5·046 mg Substanz: 1·974 mg H₂O, 10·762 mg CO₂ (nach Pregl).

4·070 mg „ 0·231 cm³ N (21°, 737 mm) (nach Pregl).

0·1057 g „ 0·1077 g BaSO₄.

Ber. für C₂₂H₁₆O₅N₂S₂: C 58·11; H 3·99; N 6·17; S 14·12.

Gef.: C 58·17; H 4·33; N 6·39; S 13·99.

Wurde 2-Naphthol-6,8-disulfosäure zunächst in einer 50%igen Lösung der berechneten Menge Ätzkali gelöst, dann mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthylester eine Stunde geschüttelt, so schied sich das Kaliumsalz des Carbäthoxyderivats ab (aus 20 g 22 g). Wurde dieses mit dem gleichen Gewichte Phosphorpentachlorid zwei Stunden im Ölbad auf 130° erhitzt, dann auf Eis gegossen, so erhielt man aus 20 g 17 g einer Verbindung, die sich aus Schwefelkohlenstoff in Form schöner, großer Nadeln abschied. Zur weiteren Reinigung war es vorteilhaft, die Substanz aus ihrer Lösung in Chloroform, in dem sie sich leicht löst, mit Schwefelkohlenstoff auszufällen, wobei Kristalle vom konstanten F. P. von 131° erhalten wurden. Die Analysen des im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Produktes wiesen auf das Vorliegen des 2-Carbäthoxynaphthol-6,8-disulfochlorids hin.

0·1209 g Substanz: 0·0859 g AgCl.

0·1136 g „ 0·1312 g BaSO₄.

0·2040 g „ 0·1085 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₁₃H₁₀O₇S₂Cl₂: Cl 17·17; S 15·53; OC₂H₅ 10·90.

Gef.: Cl 17·59; S 15·86; OC₂H₅ 10·20.

Wurde hierauf die ätherische Lösung der carbäthoxylierten Verbindung mit überschüssigem Anilin eine Stunde gekocht, der Äther dann abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, das dabei fest werdende, ungelöst verbleibende Anilid (aus 10 g 8 g) aus Benzol bis zur Konstanz des F. P. umkristallisiert, so zeigte es den konstanten F. P. von 178°. Die Äthoxylbestimmung der vakuumkonstanten Verbindung ergab einen mit der Formel eines 2-Carbäthoxynaphthol-6,8-disulfanilids übereinstimmenden Wert.

0·1450 g Substanz: 0·0620 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₂₅H₂₀O₇S₂N₂: OC₂H₅ 8·56.

Gef.: OC₂H₅ 8·20.

Wurde hierauf mit alkoholischer Lauge sechs Stunden gekocht, dann der Alkohol zum Teil abdestilliert und die verbleibende Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, so fiel eine Verbindung aus, die, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, den konstanten F. P. von 196° zeigte und deren Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen aus dem Disulfochloride vom

F. P. 161—162° erhaltenen Disulfanilide (F. P. 195°) keine Depression gab. Dieses stellt also das 2-Naphthol-6,8-disulfanilid dar.

Aus der 2-Naphthol-3,6-disulfosäure konnte durch Schütteln mit Chlorkohlensäureäthylester in alkalischer Lösung die carbäthoxylierte Verbindung dargestellt werden, die dann, mit der 1½fachen Menge Phosphorpentachlorid vermischt, 1½—2 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten auf Eis gegossen, schied sich eine ölige, rasch erstarrende Substanz ab, die, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, schöne weiße Nadeln vom konstanten F. P. von 125° gab. Die Analysen der vakuumtrockenen Substanz wiesen auf das Vorliegen eines 2-Carbäthoxynaphthol-3,6-disulfochlorids hin.

0.1074 g Substanz: 0.0752 g AgCl, 0.1251 g BaSO₄.

0.2156 g „ 0.1137 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für C₁₃H₁₀O₇S₂Cl₂: Cl 17.17; S 15.53; OC₂H₅ 10.90.

Gef.: Cl 17.32; S 16.00; OC₂H₅ 10.12.

Dieses Chlorid wurde, wie üblich, durch Erhitzen mit Anilin in ätherischer Lösung in das Anilid (aus 6 g 5 g) übergeführt. Das Rohprodukt zeigte den F. P. von 153—163°. Es wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt mit alkoholischer Lauge verseift. Das nach entsprechender Aufarbeitung erhaltene Produkt (aus 4 g des carbäthoxylierten Anilids 3 g) zeigte den konstanten F. P. 202° und gab, im Vakuum getrocknet, bei der Analyse Werte, welche mit den für ein 2-Naphthol-3,6-disulfanilid berechneten übereinstimmten.

0.1542 g Substanz: 0.0583 g H₂O, 0.3237 g CO₂.

0.1107 g „ 6.25 cm³ N (24°, 745 mm).

Ber. für C₂₂H₁₈O₅N₂S₂: C 58.11; H 3.99; N 6.17.

Gef.: C 58.14; H 4.23; N 6.36.

Ein Mischschmelzpunkt dieses Anilids (F. P. 202°) mit dem aus dem Disulfochloride vom F. P. 111° erhaltenen vom F. P. 188—189°¹⁰ gab eine deutliche Depression (170—175°), ein mit dem bei 231° schmelzenden Anilide¹⁰ des β -Naphtholdisulfochlorids vom F. P. 177° angestellter gab ebenfalls eine Depression (191—193°).

Trockenes Schäffer-, bzw. Croceinsalz wurde durch etwa achtstündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat, Eingießen nach dem Erkalten in gesättigte Natriumacetatlösung, Nachwaschen des entstandenen abgesaugten Niederschlages mit wenig Alkohol, Trocknen bei 100° in die entsprechenden Acetylnaphtholsulfosäuren übergeführt. Die 2-Acetylnaphthol-6-sulfosäure gab beim Eintragen in die zweifach molare Menge Chlorsulfonsäure nur wasserlösliche Derivate, während mit der vierfach molaren Menge bereits das Naphtholdisulfochlorid vom F. P. 111° erhalten wurde. Wurde 2-Acetyl-

¹⁰ Monatshefte f. Chemie 49, 187 (1928).

naphthol-6-sulfosäure, analog wie dies Anschütz¹¹ bei der 2-Acetylnaphthol-1-sulfosäure beschrieben hat, in Chloroformlösung (30 g in 250 cm³) mit Phosphorpentachlorid (25 g) am Wasserbade vier Stunden erwärmt, dann filtriert und die Lösung eingeeengt, so schied sich 2-Acetylnaphthol-6-sulfochlorid kristallinisch ab. Das gleiche Produkt wurde dann in besserer Ausbeute (30 g) durch Verreiben des acetylierten Produktes mit einem größeren Überschuß an Phosphorpentachlorid in einer vorgewärmten Reibschale, kurzes Digerieren auf dem Wasserbade und nachheriges Eintragen in Eiswasser bereitet. Die in Eisessig, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Benzin schwer lösliche Verbindung konnte am vorteilhaftesten durch Auflösen in kaltem Eisessig oder Alkohol und Fällen mit viel Wasser gereinigt werden. Konstanter F. P. 103°. Aus Benzin kristallisierte die Verbindung in groben Prismen, aus Chloroform in Spießen, sie kuppelte nicht mit einer Lösung von diazotiertem *p*-Nitranilin. Die vakuumtrockene Substanz gab Analysenwerte, die mit den für ein 2-Acetylnaphthol-1-sulfochlorid berechneten übereinstimmten.

0.1236 g Substanz: 0.0355 g H₂O, 0.2307 g CO₂.

0.1458 g „ 0.0769 g AgCl, 0.1220 g BaSO₄.

0.1329 g „ 0.0682 g AgCl, 0.1116 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₄SCl: C 50.60; H 3.19; Cl 12.46; S 11.27.

Gef.: C 50.91; H 3.21; Cl 13.05, 12.70; S 11.49, 11.53.

Aus der 2-Acetylnaphthol-8-sulfonsäure wurde auf dem soeben besprochenen Wege ein Sulfochlorid vom konstantem F. P. von 129° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben entsprachen denen der vorher behandelten Verbindung. Die Analysen gaben auch in diesem Falle Werte, welche mit den für die Formel eines 2-Acetylnaphthol-8-sulfochlorids berechneten übereinstimmten.

0.1082 g Substanz: 0.0319 g H₂O, 0.1992 g CO₂.

0.0978 g „ 0.0296 g H₂O, 0.1805 g CO₂.

0.1372 g „ 0.0688 g AgCl, 0.1121 g BaSO₄.

0.1502 g „ 0.0766 g AgCl, 0.1246 g BaSO₄.

Ber. für C₁₂H₉O₄SCl: C 50.60; H 3.19; Cl 12.46; S 11.27.

Gef.: C 50.21, 50.34; H 3.30, 3.39; Cl 12.41, 12.62; S 11.22, 11.39.

Versuche, durch Verseifung aus den beiden acetylierten Verbindungen die ihnen zugrunde liegenden freien Naphthol-sulfochloride analog herzustellen, wie es Anschütz bei der 2-Naphthol-1-sulfosäure durchgeführt hat, blieben erfolglos, indem entweder die unveränderten Ausgangsmaterialien erhalten wurden oder gleichzeitig mit dem Austritt der Acetylgruppe auch Verseifung des Chloridrestes eintrat.

Wurde das 2-Acetylnaphthol-6-sulfochlorid mit der zweifach molaren Menge Anilin in ätherischer Lösung eine halbe Stunde gekocht, so verblieb nach dem Abdestillieren des Äthers

¹¹ l. c.

ein auf Zusatz von verdünnter Salzsäure erstarrendes Öl. Das nach dem Waschen mit Wasser verbleibende Rohanilid gab dann, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, weiße feine Nadeln vom konstanten F. P. von 95° . Durch zehnstündiges Kochen mit 25%iger alkoholischer Kalilauge und nachheriges Ausfällen mit Salzsäure konnte das freie 2-Naphthol-6-sulfanilid als weißes Pulver gefaßt werden. Aus verdünntem Alkohol wiederholt umkristallisiert, schieden sich dann feine weiße Nadeln vom konstanten F. P. 161° ab. Das Anilid gab in nicht zu verdünnter alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung und kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin zu einem roten Farbstoff. Die Analysen der vakuumkonstanten Substanz gaben mit den für ein 2-Naphthol-6-sulfanilid berechneten übereinstimmende Werte.

0.1183 g Substanz; $4.9 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (24° , 752 mm).

0.1271 g „ 0.1023 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$: N 4.68; S 10.72.

Gef.: N 4.71; S 11.05.

Wurde 2-Acetylnaphthol-8-sulfochlorid analog in das Anilid übergeführt, dieses dann mit Alkali verseift, so konnten weiße, in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht lösliche Blättchen erhalten werden, deren konstanter F. P. bei 195° lag und die in alkoholischer Lösung eine grüne Fluoreszenz zeigten, sowie mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung gaben. Auch dieses Anilid kuppelte mit diazotiertem *p*-Nitranilin. Die Analysen der vakuumtrockenen Verbindung ergaben auch in diesem Falle Werte, die mit den für ein 2-Naphthol-8-sulfanilid berechneten übereinstimmten.

3.564 mg Substanz; $0.146 \text{ cm}^3 \text{ N}$ (24° , 740 mm) (nach Pregl).

3.238 mg „ 0.128 $\text{cm}^3 \text{ N}$ (24° , 740 mm) („ „).

0.1038 g „ 0.0794 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$: N 4.68; S 10.72.

Gef.: N 4.53, 4.42; S 10.51.

Da der oben angegebene F. P. des 2-Naphthol-6-sulfanilids mit dem von Zincke und Dereser¹² anlässlich der Bereitung dieser Verbindung über das Carbäthoxyderivat beobachteten nicht übereinstimmte, wurden die Versuche von Zincke und Dereser wiederholt. 2-Naphthol-6-sulfosäure wurde auf dem üblichen Wege in das Carbäthoxyderivat umgewandelt, hierauf mit Phosphorpentachlorid chloriert, dann mit Anilin in das Anilid übergeführt und dieses mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das so erhaltene Rohanilid gab, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in Übereinstimmung mit den Angaben von Zincke einen konstanten F. P., der bereits unter 100° begann, aber erst bei 105° zu einer vollständig klaren Schmelze führte. Als hierauf das Anilid aus Benzol umkristallisiert wurde, konnte der konstante F. P. bei 160 – 161° beobachtet

¹² l. c.

werden. Es zeigte sich ferner, daß die aus verdünntem Alkohol erhaltenen lufttrockenen Kristalle (vom F. P. von 105°), auf etwa 120° erhitzt, nach vorübergehendem Schmelzen neuerlich erstarrten, hiebei einen Gewichtsverlust erlitten, der zwei Molekeln Wasser entspricht, und nach diesem Trocknen ebenfalls den konstanten F. P. von 160 — 161° zeigten. Es gelang bisher nicht, durch neuerliches Umkristallisieren dieser höher schmelzenden Kristalle aus verdünntem Alkohol (10—30% ig), bzw. aus Wasser die niedriger schmelzende labile Form wiederherzustellen.

0.0582 g lufttrockene Substanz: 0.0064 g Gewichtsverlust (bei 120°).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS + 2H_2O$: H_2O 10.75.

Gef.: H_2O 11.00.

Auch das aus der 2-Naphthol-8-sulfosäure mittels Chlorkohlensäureäthylester bereitete Carbäthoxyderivat wurde durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in das 2-Carbäthoxynaphthol-8-sulfochlorid umgewandelt, das nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den konstanten F. P. von 118° zeigt und nach dem Trocknen im Vakuum bei der Analyse mit den berechneten übereinstimmende Werte gab.

0.1403 g Substanz: 0.0649 g AgCl, 0.1062 g $BaSO_4$.

0.2292 g „ 0.1631 g AgJ (nach Zeisel).

Ber. für $C_{13}H_{11}O_5SCl$: Cl 11.27; S 10.19; OC_2H_5 14.32.

Gef.: Cl 11.44; S 10.39; OC_2H_5 13.65.

Das Chlorid wurde dann auf dem üblichen Wege in das Carbäthoxynaphtholsulfanilid übergeführt und dann ohne weitere Reinigung der Verseifung unterworfen. Der F. P. des aus Alkohol umkristallisierten 2-Naphthol-8-sulfanilids lag in Übereinstimmung mit demjenigen des über die Acetylverbindung dargestellten Anilids bei 195° und gab die Analyse auch bei dem auf diesem Wege bereiteten Produkte mit der Formel übereinstimmende Werte.

0.1123 g Substanz: 0.0420 g H_2O , 0.2636 g CO_2 .

0.1386 g „ 5.85 cm^3 N (24° , 745 mm).

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3NS$: C 64.17; H 4.36; N 4.68.

Gef.: C 64.02; H 4.19; N 4.75.

Die für die Konstitutionsermittlungen verwendeten Sulfosäuren des β -Naphthols verdanken wir der Liebenswürdigkeit der I. G. Farbenindustrie-A.-G., wofür ihr unser herzlichster Dank gebührt.

Über Aminothiophenolderivate

Von

Jakob Pollak, Eugen Riesz und Zdzislaw Kahane

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Aromatische Verbindungen mit *o*-ständigen Amino- und Mercaptogruppen geben bekanntlich häufig zu Ringschlüssen Veranlassung. Da die bisher bekannten Schwefelfarbstoffe schwefelhaltige, heterozyklische Ringsysteme enthalten, kommen *o*-Aminothiophenole auch als Ausgangsmaterial für die Synthese derartiger Farbstoffe in Betracht.

In vorliegender Arbeit wurde ein einfach darstellbares *o*-Aminothiophenol einer Reihe von Ringschlüssen unterworfen und dann die hierbei gemachten Erfahrungen auf kompliziertere Aminothiophenole übertragen, wobei es allerdings vorläufig nicht gelang, einen wirklichen Schwefelfarbstoff zu fassen.

In dem von Blank¹ hergestellten 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfid wurde nach dem Verfahren von Brand², bzw. Claasz³ zunächst die Disulfidgruppe mit Natronlauge und Schwefelnatrium zur Mercaptogruppe reduziert, wobei die Nitrogruppe intakt blieb. Ohne diese Verbindung, die auch schon von Blank⁴ dargestellt worden war, zu isolieren, wurde das gebildete Chlornitrophenylmercaptan in die Chlornitrophenylthioglykolsäure, bzw. in das Dichlordinitrobisthionaphthenindigo übergeführt. Für die Bereitung dieses Thioindigos diente bisher, vom Chlornitroanilin ausgehend, die Leuckart'sche Reaktion. Die hier angeführte Herstellung der Chlornitrophenylthioglykolsäure dürfte eine billigere und rationellere Bereitung des Farbstoffes ermöglichen.

Bei der Oxydation der erwähnten Thioglykolsäure mit Perhydrol (analog zu den Versuchen, die Claasz⁵ bei der entsprechenden chlorfreien Verbindung bereits durchgeführt hat) wurde die Chlornitrophenylsulfoessigsäure erhalten.

Bei der Reduktion der Chlornitrophenylthioglykolsäure mit Zinkstaub und Eisessig entstand über die sich intermediär bildende Chloraminophenylthioglykolsäure das Chlorbenzoketodihydrothiazin von der Formel I, bzw. Ia.

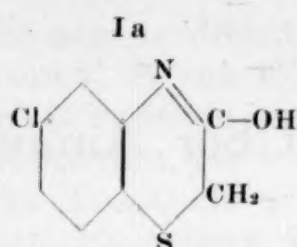
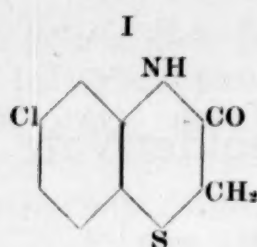
¹ Rec. 20, 131 (1901).

² Ber. 42, 3465 (1909).

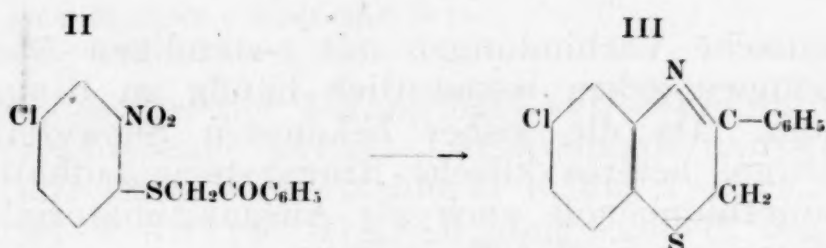
³ Ber. 45, 749 (1912).

⁴ Rec. 20, 400 (1901).

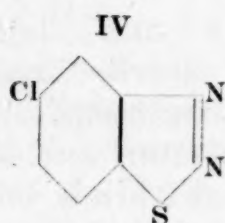
⁵ Ber. 45, 750 (1912).



Einen der Verbindung Ia analog gebauten Körper (III) erhielt bereits Zincke⁶ von der Verbindung II ausgehend durch Reduktion.

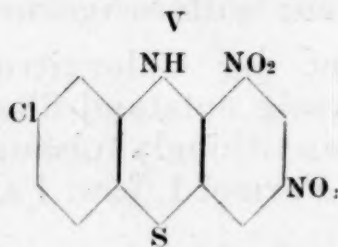


Durch anders geleitete Reduktion des Dichlordinitrodiphenyldisulfids konnte das salzsaure Salz des Chloraminothiophenols erhalten werden, das beim Diazotieren in ein Diazosulfid (IV) überging, welches Beilstein und Kurbatow⁷



auf anderem Wege dargestellt zu haben scheinen, indem sie das Dichlordinitrodiphenylsulfid mit Schwefelammon reduzierten und das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure behandelten. Das entsprechende chlorfreie Diazosulfid wurde bereits von Jacobson⁸ aus dem o-Aminothiophenol dargestellt.

Aus dem Chloraminothiophenolchlorhydrat wurde durch Einwirkung von Pikrylchlorid das Pikrylderivat, bzw. in Anwesenheit von Natriumacetat das Thiazinderivat (V) erhalten (vgl. Kehrman⁹).



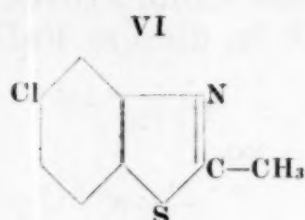
⁶ Ann. 416, 89, 92 (1918).

⁷ Ann. 197, 81 (1879).

⁸ Ann. 277, 218 (1893).

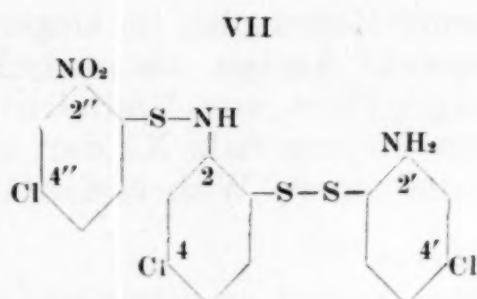
⁹ Ber. 32, 2605 (1899).

Bei der reduzierenden Acetylierung des Dichlordinitrodiphenyldisulfids entstand das 4-Chloräthénylaminothiophenol, also ein Thiazolderivat (VI), welches bereits Gebauer und

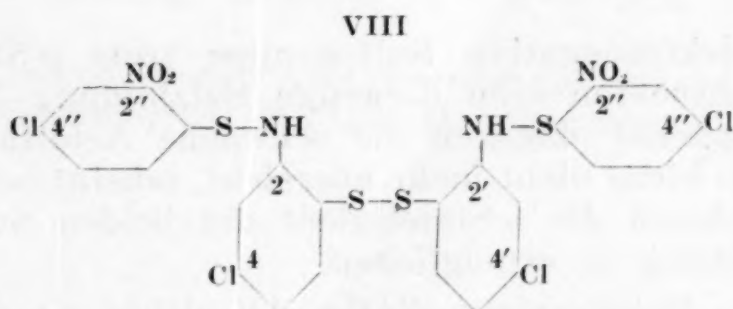


Riesz¹⁰ bei der reduzierenden Acetylierung des Chlornitrophenyloxyschwefelanilids aus einem Spaltstücke erhalten hatten.

Das früher erwähnte Chloraminothiophenol zeigte die auffällige Eigenschaft, sich an der Luft nur sehr langsam zum Disulfide zu oxydieren. In der freien Base reagierte auch weder die Aminogruppe, noch die Mercaptogruppe mit dem beweglichen Halogen des Chlornitrophenylschwefelchlorids. Erst ein durch sehr lange Aufbewahrung größtenteils in das Disulfid übergegangenes Präparat konnte mit Chlornitrophenylschwefelchlorid kondensiert werden, wobei das Chlorhydrat der Base VII entstand, welches bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol die Salzsäure abspaltete und die freie Base lieferte. Diese



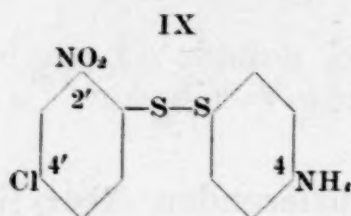
konnte durch nochmalige Umsetzung mit Chlornitrophenylschwefelchlorid in die Verbindung VIII übergeführt werden.



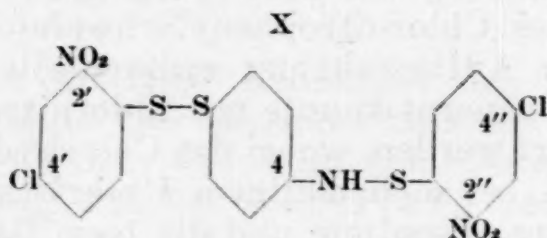
Das Unvermögen des *p*-Chlor-*o*-aminothiophenols, mit Chlornitrophenylschwefelchlorid zu reagieren, ließ vermuten, daß in demselben die Amino-, bzw. die Mercaptogruppe nicht frei vorliegt.

¹⁰ Monatshefte f. Chemie 47, 57 (1926).

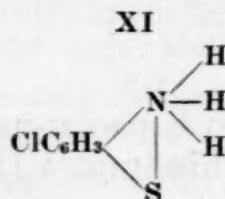
Bei Parallelversuchen mit dem nach der Vorschrift von Zincke¹¹ hergestellten, nicht oxydierten *p*-Aminothiophenol ergab sich nun, daß diese Verbindung mit Chlornitrophenylschwefelchlorid glatt das Chlorhydrat des Kondensationsproduktes IX lieferte. Auch in diesem Falle



konnte die freie Base durch nochmalige Kondensation mit Chlornitrophenylschwefelchlorid in die zweifach substituierte Verbindung X übergeführt werden.



Im *p*-Aminophenol liegen also im Gegensatz zum *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol sowohl Amino- als auch Mercaptogruppe in normal reaktionsfähiger Form vor. Vielleicht stellt das *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol ein inneres Salz XI dar, analog dem bei der Sulfanilsäure angenommenen. Während bei der Sulfanilsäure



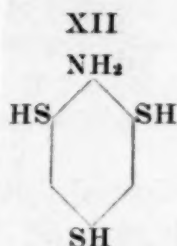
die stark elektronegative Sulfogruppe trotz *p*-Stellung der beiden Substituenten eine derartige Salzbildung bewirkt, im *p*-Aminothiophenol dagegen die schwache Acidität der Mercaptogruppen hierzu nicht mehr ausreicht, scheint beim *p*-Chlor-*o*-aminothiophenol die *o*-Ständigkeit der beiden Substituenten diese Salzbildung zu ermöglichen.

Die vom Dichlordinitrodiphenyldisulfide ausgehend dargestellten Verbindungen enthalten Thionaphthen-, Thiazol- und Thiazinringe. Um nun auf analogem Wege zu Thiazol, bzw. Schwefelfarbstoffen zu gelangen, wurde das von Lustig und Katscher¹² hergestellte Anilintrisulfochlorid durch Reduk-

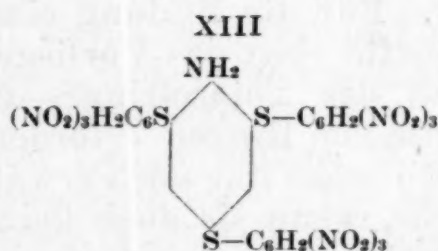
¹¹ Ber. 42, 3366 (1909).

¹² Monatshefte f. Chemie 48, 90 (1927).

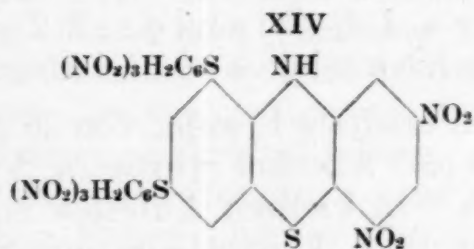
tion in das entsprechende Mercaptan übergeführt und ohne Reindarstellung das sich sehr leicht verändernde Trimercaptoanilin XII sofort mit



Pikrylchlorid in das Pikrylderivat XIII übergeführt. Aus diesem wurde durch

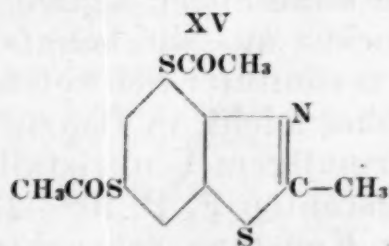


Behandlung mit alkoholischer Lauge das Thiazinderivat XIV erhalten, welches aber, da die beiden noch vorhandenen Mercapto-
gruppen mit Pikrylresten substituiert waren, noch keinen Schwefelfarbstoff liefern konnte. Versuche, das



freie Dimercaptodinitrothiazin zu fassen, um es dann in den gewünschten Schwefelfarbstoff zu überführen, blieben vorläufig erfolglos. Auf Grund der Arbeiten von Kehrman^{12a} wäre es möglich, daß in dem Thiazin die beiden NO₂-Gruppen sich nicht in *m,m*-Stellung, sondern in *o,p*-Stellung zum Imino-
reste befinden.

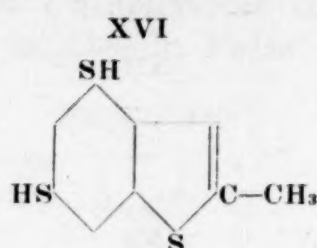
Bei der reduzierenden Acetylierung gab das Anilintrisulfochlorid ein Thiazolderivat (XV), das Di-(acetylmercapto)-äthenyl-



aminothiophenol, welches durch Verseifung in ein Dimercaptobenzthiazol (XVI) überging, das nur in Form des Chlorhydrats des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Oxydationsproduktes

^{12a} Ber. 44, 3011 (1911), 46, 3014 (1913).

gefaßt werden konnte. Durch Zersetzung mit Natriumacetat und Wasserdampfdestillation wurden allerdings geringe Mengen eines freien Mercaptans übergetrieben.



Sowohl dieses Mercaptan als auch das entsprechende Disulfid waren nur ganz schwach gelblich gefärbt und stellten noch keinen Farbstoff dar. Für die Bildung eines Farbstoffes nach Art der Primuline dürfte eben das Vorliegen eines zweiten, an den Methinkohlenstoff des Thiazolringes gebundenen Benzolringes, bzw. einer Kette von Ringen erforderlich sein.

Zusammenfassend möge nur noch erwähnt werden, daß die ausgeführten Versuche, wenn sie auch keinen Erfolg in bezug auf die Schwefelfarbstoffsynthese hatten, doch nicht unwesentliches Material für weitere in dieser Richtung geplante Synthesen darstellen.

Versuchsteil.

1. Derivate des 4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyldisulfids.

In eine zum Sieden erhitzte Lösung von 30 g Dichlordinitrodiphenyldisulfid in 100 cm³ Alkohol wurde in Anlehnung an die Versuche von Claasz¹³ in kleinen Anteilen eine konzentrierte wässrige Lösung von 12 g kristallisiertem Schwefelnatrium und 6 g Natriumhydroxyd eingetragen. Nachdem alles Disulfid mit rotbrauner Farbe in Lösung gegangen war, wurde mit zirka einem halben Liter heißem Wasser versetzt und nach gutem Umschütteln und Abkühlen filtriert. Das klare, das Natriumsalz des Chlornitrophenylmercaptans enthaltende Filtrat wurde mit einer genau neutralisierten Lösung von 20 g Monochloressigsäure in zirka 100 cm³ Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, schied sich die Thioglykolsäure in hellgelben Flocken aus, die behufs Reinigung zunächst in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurden. Die in Äther und Alkohol leicht, in Benzin schwer lösliche Substanz zeigte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen konstanten F. P. 209–210°. Die im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachte Substanz ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel C₈H₆O₄NCIS einer 4-Chlor-2-nitrophenylthioglykolsäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹³ Ber. 45, 749 (1912).

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.2357 g | Substanz: | 0.3321 g CO ₂ , 0.0580 g H ₂ O. |
| 0.2564 g | " | 0.3626 g CO ₂ , 0.0612 g H ₂ O. |
| 0.1768 g | " | 8.5 cm ³ N (17°, 749 mm). |
| 0.1895 g | " | 9.0 cm ³ N (18°, 750 mm). |
| 0.1563 g | " | 0.0919 g AgCl, 0.1503 g BaSO ₄ . |
| 0.1467 g | " | 0.0852 g AgCl, 0.1401 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₈H₆O₆NCIS: C 38.77; H 2.44; N 5.66; Cl 14.32; S 12.95.

Gef.: C 38.43, 38.57; H 2.75, 2.67; N 5.58, 5.50; Cl 14.55, 14.37; S 13.21, 13.12.

Zur Darstellung des Dichlordinitrobisthionaphthenindigos wurde analog zu dem D. R. P. Nr. 248.264¹⁴ 1 g kristallisierte Chlornitrophenylthioglykolsäure in 50 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und auf zirka 100° so lange erwärmt, bis sich die grünblaue Nuance der Lösung nicht mehr vertiefte, was nach ungefähr 3½ Stunden der Fall war. Die erkaltete Lösung wurde vorteilhaft auf Eis ausgegossen, wobei sich ein dunkelgefärbter, schwer filtrierbarer feiner Niederschlag abschied, der nach dem Filtrieren mit verdünnter Lauge, heißem Wasser und schließlich mit etwas Alkohol gewaschen wurde. Der auf diese Weise erhaltene, blaugrün gefärbte Farbstoff ist offenbar mit dem im D. R. P. Nr. 241.910¹⁵ angeführten 5,5'-Dichlor-7,7'-dinitrobisthiophthenindigo identisch.

Wird eine heiße Eisessiglösung von 10 g Chlornitrophenylthioglykolsäure (zirka 20 cm³) mit 10 cm³ Perhydrol versetzt, so geht die Färbung von anfänglich Dunkelrot allmählich in Schwachgelb über. Nach dem Versetzen mit zirka 100 cm³ konzentrierter Kochsalzlösung wurde erkalten gelassen, worauf nach einigen Tagen die Sulfoessigsäure in langen, weißen, ölig-verunreinigten Nadeln auskristallisierte, die zur Reinigung zunächst in einigen Kubikzentimetern verdünnter Sodalösung gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt und dann mehrmals aus Wasser umkristallisiert wurden, worauf sie den konstanten F. P. von 158° zeigten. Die weißen Nadeln sind in Alkohol, Eisessig und in heißem Wasser leicht löslich, unlöslich in Benzol, Benzin und Äther. Die Analyse der im Vakuum über Chlorealcium bis zur Konstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche mit den für die Formel C₈H₆O₆NCIS einer 4-Chlor-2-nitrophenylsulfoessigsäure berechneten in guter Übereinstimmung standen.

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.1874 g | Substanz: | 0.2349 g CO ₂ , 0.0404 g H ₂ O. |
| 0.2348 g | " | 0.2960 g CO ₂ , 0.0521 g H ₂ O. |
| 0.1954 g | " | 8.5 cm ³ N (17°, 749 mm). |
| 0.1425 g | " | 0.0725 g AgCl, 0.1207 g BaSO ₄ . |
| 0.1617 g | " | 0.0811 g AgCl, 0.1374 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₈H₆O₆NCIS: C 34.34; H 2.16; N 5.01; Cl 12.68; S 11.47.

Gef.: C 34.19, 34.33; H 2.41, 2.43; N 5.05; Cl 12.59, 12.41; S 11.63, 11.67.

Beim Versetzen der siedenden Lösung von 10 g Chlornitrophenylthioglykolsäure in zirka 60 cm³ Eisessig mit Zinkstaub

¹⁴ Friedländer, X, 501.

¹⁵ Friedländer, X, 502.

in kleinen Anteilen wird die anfangs dunkelrote Flüssigkeit schließlich hellgelb. Sie wurde heiß filtriert, der zurückbleibende Zinkstaub mit Eisessig ausgezogen und die vereinigten essigsauren Filtrate mit viel Wasser verdünnt. Hierbei fiel ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mehrmals aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei schließlich hellgelbe Nadeln vom konstanten F. P. von 204° erhalten wurden, die in Alkohol, Eisessig und Äther leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich sind und auch mit konzentrierter Salzsäure und Kalilauge in Lösung gehen. Die über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel C_8H_6ONClS eines 6-Chlorbenzoketodihydro-1,4-thiazins (I.) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.2578 g | Substanz: | 0.4565 g CO_2 , 0.0771 g H_2O . |
| 0.2438 g | " | 0.4320 g CO_2 , 0.0682 g H_2O . |
| 0.1740 g | " | 10.5 cm^3 N (18° , 748 mm). |
| 0.1569 g | " | 9.5 cm^3 N (18° , 748 mm). |
| 0.1317 g | " | 0.0948 g AgCl, 0.1517 g $BaSO_4$. |
| 0.1405 g | " | 0.0995 g AgCl, 0.1626 g $BaSO_4$. |

Ber. für C_8H_6ONClS : C 48.09; H 3.03; N 7.02; Cl 17.77; S 16.07.

Gef.: C 48.29, 48.33; H 3.35, 3.13; N 6.97, 6.99; Cl 17.81, 17.52; S 15.82, 15.89.

Wird die siedende Lösung von 25 g Dichlordinitrodiphenyl-disulfid in 200 cm^3 Eisessig in kleinen Anteilen mit 35 g Zinkstaub versetzt, so färbt sich die anfangs rotbraune Lösung immer heller, worauf sich dann ein lichtgefärbter Niederschlag abscheidet. Nach zirka $3\frac{1}{2}$ —4 Stunden wurde heiß filtriert und der aus Zinkmercaptid und überschüssigem Zinkstaub bestehende Niederschlag aus konzentrierter Salzsäure mehrmals umkristallisiert, wobei eine in kleinen, schwach gelb gefärbten Nadeln kristallisierende zinkfreie Substanz erhalten wurde, die den konstanten F. P. 207° zeigte, in Alkohol leicht, in Äther schwer und in Benzin unlöslich war. Eine in Alkohol gelöste Probe gab mit Kupferacetat einen dunkelblaugrünen, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Mit Kalilauge entsteht die freie Base in Form eines dunkelgelben Öles. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Konstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_7NCl_2S$ eines Chlorhydrats des 4-Chlor-2-aminomercaptobenzols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.1994 g | Substanz: | 0.2670 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . |
| 0.1745 g | " | 0.2341 g CO_2 , 0.0533 g H_2O . |
| 0.1540 g | " | 9.5 cm^3 N (17° , 749 mm). |
| 0.1617 g | " | 10.0 cm^3 N (17° , 749 mm). |
| 0.1055 g | " | 0.1547 g AgCl, 0.1260 g $BaSO_4$. |
| 0.1213 g | " | 0.1780 g AgCl, 0.1456 g $BaSO_4$. |

Ber. für $C_6H_7NCl_2S$: C 36.72; H 3.60; N 7.14; Cl 36.17; S 16.36.

Gef.: C 36.52, 36.59; H 3.78, 3.42; N 7.16, 7.17; Cl 36.27, 36.30; S 16.40, 16.49.

Wird eine warm bereitete, abgekühlte, mit Wasser verdünnte Lösung von 5 g kristallisiertem salzsaurem Chloraminomercaptobenzol in konzentrierter Salzsäure bei Eiskühlung mit Natriumnitritlösung bis zum Eintreten der Blaufärbung eines Jodkaliumstärkepapiers versetzt, so fiel ein gelblich gefärbter Niederschlag aus, der mit Wasserdampf übergetrieben und als ganz schwach gelb gefärbter, kristallisierter Körper in der Vorlage aufgefangen werden konnte. Aus Ligroin wurden nach langsamem Verdunsten des Lösungsmittels lange Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den konstanten F. P. 107° zeigten. Die Verbindung war sehr leicht löslich in Äther, Benzol, weniger in Benzin und in Petroläther. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten, gewichtskonstanten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel $C_6H_4N_2ClS$ eines 5-Chlorphenyldiazosulfids (IV) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| 0.1972 g Substanz: | 0.3062 g CO_2 , 0.0351 g H_2O . |
| 0.1856 g " | 0.2891 g CO_2 , 0.0332 g H_2O . |
| 0.1478 g " | 20.5 cm^3 N (17°, 751 mm). |
| 0.1688 g " | 23.5 cm^3 N (17°, 751 mm). |
| 0.1203 g " | 0.0999 g AgCl, 0.1636 g $BaSO_4$. |
| 0.1154 g " | 0.0962 g AgCl, 0.1574 g $BaSO_4$. |

Ber. für $C_6H_4N_2ClS$: C 42.21; H 1.77; N 16.42; Cl 20.79; S 18.80.

Gef.: C 42.35, 42.48; H 1.99, 2.02; N 16.13, 16.19; Cl 20.54, 20.62; S 18.68, 18.73.

Eine Verbindung von offenbar der gleichen Konstitution, jedoch mit dem F. P. 103°, erhielten Beilstein und Kurbatow¹⁶ bei der Reduktion des Dichlordinitrodiphenyldisulfids mit Schwefelammon und nachfolgender Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salpetersäure.

Eine ätherische Lösung des Chloraminothiophenols, das in diesem Falle vorteilhaft durch Reduktion des Dichlordinitrodiphenyldisulfids mit Zink und Schwefelsäure dargestellt werden konnte, wurde nach starkem Einengen mit etwa 100 cm^3 Alkohol versetzt und der restliche Äther abdestilliert. In diese Lösung wurden für je 5 g des ursprünglich angewandten Dichlordinitrodiphenyldisulfids 7 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung eingetragen und das Reaktionsgemisch eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die anfangs hellgelbe Lösung färbte sich hierbei dunkler und nach kurzer Zeit begann sich das Pikrylderivat in schönen gelben Kristallen abzuscheiden, welche durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurden. Die über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz, welche sich beim Erhitzen — eventuell unter Verpuffen — zersetzt, ergab bei der Analyse Werte, welche mit den für die Formel $C_{12}H_7O_6N_4ClS$ eines Pikrylderivats des 4-Chlor-2-aminomercaptobenzols berechneten in guter Übereinstimmung standen.

¹⁶ Ann. 197, 82 (1879).

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.1782 g | Substanz: | 0.2516 g CO ₂ , 0.0336 g H ₂ O. |
| 0.1679 g | " | 0.2383 g CO ₂ , 0.0299 g H ₂ O. |
| 0.1123 g | " | 14.5 cm ³ N (17°, 750 mm). |
| 0.0998 g | " | 13.0 cm ³ N (17°, 750 mm). |
| 0.1293 g | " | 0.0493 g AgCl, 0.0820 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₁₂H₆O₄N₃ClS; C 38.85; H 1.90; N 15.12; Cl 9.57; S 8.65.
 Gef.: C 38.51, 38.71; H 2.11, 1.99; N 15.00, 15.13; Cl 9.43; S 8.71.

Wurden 3 g des salzsauren Chloraminothiophenols in 100 cm³ Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von 5 g Pikrylchlorid versetzt und sofort nach dem Zusammengießen der alkoholischen Lösungen noch eine konzentrierte wässrige Lösung von 10 g Natriumacetat hinzugefügt, so färbte sich die Lösung dunkelrot. Der nach einstündigem Kochen erhaltene Niederschlag lieferte nach dem Umkristallisieren aus viel Eisessig kleine, dunkelrote Nadeln, die sich beim Erhitzen über 280° unter Verkohlungs zersetzten. Die über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₆O₄N₃ClS eines 2, 4-Dinitro-6-chlorphenthiazins (V) berechneten, gut übereinstimmten.

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.1874 g | Substanz: | 0.3045 g CO ₂ , 0.0358 g H ₂ O. |
| 0.1915 g | " | 0.3112 g CO ₂ , 0.0361 g H ₂ O. |
| 0.1234 g | " | 0.0540 g AgCl, 0.0876 g BaSO ₄ . |
| 0.1310 g | " | 0.0578 g AgCl, 0.0925 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₁₂H₆O₄N₃ClS: C 44.50; H 1.87; Cl 10.96; S 9.91.
 Gef.: C 44.31, 44.32; H 2.14, 2.11; Cl 10.82, 10.91; S 9.75, 9.70.

Eine Lösung von 5 g Dichlordinitrodiphenyldisulfid in 160 cm³ Eisessig wurde nach dem Versetzen mit 40 g Essigsäureanhydrid, 22 g Zinkstaub und 30 g geschmolzenem Natriumacetat anfangs vorsichtig mit kleiner Flamme, hierauf jedoch stärker etwa 2½ Stunden erwärmt. Die Lösung wurde heiß von überschüssigem Zinkstaub und ungelöstem Natriumacetat abfiltriert, der Rückstand noch einigemal mit heißem Eisessig ausgezogen und die vereinigten Filtrate mit viel Wasser verdünnt, worauf sich nach längerem Stehen ein weißer Niederschlag abschied, der sowohl durch Umkristallisieren aus Benzin als auch durch Übertreiben mit Wasserdampf gereinigt werden konnte. Die aus Benzin umkristallisierte Substanz zeigte den F. P. 78° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt als mit dem bei der reduzierenden Acetylierung des Chlornitrophenyl-oxy-schwefelanilids gewonnenen 4-Chloräthethylaminothiophenol¹⁷ (VI) identisch.

3 g salzsaures Dichlordiaminodiphenyldisulfid wurden in einer Lösung von 3 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser suspendiert und 10 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei sich die freie Base in Form eines braunen Öles abschied. Zu der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung des Dichlordiamino-

¹⁷ Monatshefte f. Chemie 47, 57 (1926).

diphenyldisulfids wurde eine ätherische Lösung von 1.5 g Chlornitrophenylschwefelchlorid zufließen gelassen, wobei schon in der Kälte in reichlichen Mengen ein hellgrüner Niederschlag ausfiel, der nach einstündigem Kochen abfiltriert wurde. Der bei 182° schmelzende, ein salzsaures Salz vorstellende Körper spaltet bei mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol Salzsäure ab und geht in die freie Base über. Die intensiv grün gefärbten kleinen Nadelchen vom konstanten F. P. 164—165° sind in Äther, Benzol und Alkohol leicht, in Benzin schwer löslich. Eine Probe der Substanz wurde zum Nachweis der Aminogruppe diazotiert und gab, mit β -Naphthol gekuppelt, einen roten Farbstoff. Bei der Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, welche mit den für die Formel $C_{18}H_{12}O_2N_3Cl_3S_3$ eines (4"-Chlor-2"-nitrobenzolsulfenyl)-2, 2'-diamino-4,4'-dichlordiphenyldisulfids (VII) berechneten in guter Übereinstimmung standen.

| | |
|--------------------|---|
| 0.1567 g Substanz: | 0.2450 g CO ₂ , 0.0379 g H ₂ O. |
| 0.1678 g " | 0.2621 g CO ₂ , 0.0385 g H ₂ O. |
| 0.1596 g " | 11.5 cm ³ N (17°, 752 mm) |
| 0.1514 g " | 0.1266 g AgCl, 0.2051 g BaSO ₄ |
| 0.1234 g " | 0.1042 g AgCl, 0.1708 g BaSO ₄ |
| 0.1221 g " | 0.1693 g BaSO ₄ |

Ber.: für $C_{18}H_{12}O_2N_3Cl_3S_3$: C 42.80; H 2.40; N 8.33; Cl 21.08; S 19.06.

Gef.: C 42.64, 42.60; H 2.71, 2.57; N 8.39; Cl 20.69, 20.89; S 18.61, 19.01, 19.04.

1 g der Base (VII) wurde in Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 0.3 g Chlornitrophenylschwefelchlorid zusammengegossen. Nach fünfstündigem Kochen am Wasserbade wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand längere Zeit mit Benzin ausgezogen, aus welchem sich dann beim Erkalten kleine, gelbe Kügelchen abschieden, die in der Kälte in Benzol und Äther leicht, in Benzin schwer löslich sind, nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin schließlich den konstanten F. P. 159° zeigen und nicht diazotierbar sind. Die im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab Analysenwerte, welche mit den für die Formel $C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_4S_4$ eines symmetrischen Di-(4"-chlor-2'-nitrobenzolsulfenyl)-2, 2'-diamino-4,4'-dichlordiphenylsulfids (VIII) berechneten gut übereinstimmten.

| | |
|--------------------|---|
| 0.1102 g Substanz: | 0.1677 g CO ₂ , 0.0179 g H ₂ O. |
| 0.1018 g " | 0.1542 g CO ₂ , 0.0154 g H ₂ O. |
| 0.0856 g " | 0.0698 g AgCl, 0.1131 g BaSO ₄ . |

Ber. für $C_{24}H_{14}O_4N_4Cl_4S_4$: C 41.60; H 2.04; Cl 20.49; S 18.53.

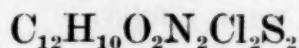
Gef.: C 41.50, 41.31; H 1.82, 1.69; Cl 20.17; S 18.15.

Bei der Einwirkung von Chlornitrophenylschwefelchlorid auf Chloraminothiophenol, durchgeführt unter Anwendung ver-

schiedener organischer Lösungsmittel, konnte der Eintritt einer Reaktion nicht festgestellt werden.

2. Derivate des 4-Aminomercaptobenzols.

Das *p*-Aminothiophenol wurde nach einer von der Vorschrift von Zincke und P. Jörg¹⁸ nur wenig abweichenden Methode über das Acetanilidsulfochlorid¹⁹ hergestellt. Eine aus 5 g salzsaurem *p*-Aminothiophenol bereitete ätherische Lösung der freien Base wurde mit einer ätherischen Lösung von 7 g Chlornitrophenylschwefelchlorid versetzt, wobei sich sofort ein gelber, flockiger Niederschlag abschied, der nach einstündigem Erhitzen zum Sieden abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert den konstanten F.P. von 205° zeigte. Die gelben Nadeln sind leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, noch schwerer in Äther und beinahe unlöslich in Benzin und Petroläther. Mit Silbernitrat konnten Chlorionen nachgewiesen werden. Bei der Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel



eines salzsauren 4'-Chlor-2'-nitro-4-aminodiphenyldisulfids (IX) berechneten in Übereinstimmung standen.

| | | |
|----------|-----------|---|
| 0.1764 g | Substanz: | 0.2678 g CO ₂ , 0.0495 g H ₂ O. |
| 0.1642 g | „ | 0.2490 g CO ₂ , 0.0471 g H ₂ O. |
| 0.1415 g | „ | 10.0 cm ³ N (17°, 750 mm). |
| 0.1617 g | „ | 11.5 cm ³ N (17°, 750 mm). |
| 0.0983 g | „ | 0.0808 g AgCl, 0.1306 g BaSO ₄ . |
| 0.1123 g | „ | 0.0918 g AgCl, 0.1487 g BaSO ₄ . |

Ber. für C₁₂H₁₀O₂N₂Cl₂S₂: C 41.24; H 2.89; N 8.02; Cl 20.31; S 18.36.

Gef.: C 41.40, 41.36; H 3.14, 3.21; N 8.21, 8.26; Cl 20.33, 20.22; S 18.25, 18.19.

Zur Gewinnung der freien Base wurde eine alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit Natriumacetat im Überschusse versetzt, zum Sieden erhitzt und nach Verdünnen mit Wasser und Erkalten ausgeäthert. Aus der ätherischen, über Chlorecalcium getrockneten Lösung kristallisierte bei starkem Einengen die Base in dunkelgelben, ölig verunreinigten Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt den konstanten F. P. 130—131° zeigten. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Benzin und beinahe unlöslich in Petroläther. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel

¹⁸ Ber. 42, 3366 (1909).

¹⁹ Stewart, Journ. Chem. Soc. 121, 2555 (1922), C. 1923, I, 517.

$C_{12}H_9O_2N_2ClS_2$ eines 4'-Chlor-2'-nitro-4-aminodiphenyldisulfids (IX) berechneten übereinstimmten.

0.1678 g Substanz: 0.2842 g CO_2 , 0.0463 g H_2O .

0.1724 g „ 0.2921 g CO_2 , 0.0476 g H_2O .

0.1415 g „ 0.0640 g AgCl, 0.2123 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{12}H_9O_2N_2ClS_2$: C 46.05; H 2.90; Cl 11.34; S 20.51.

Gef.: C 46.19, 46.21; H 3.12, 3.09; Cl 11.19; S 20.61.

Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 1 g der eben angeführten Base mit einer ätherischen Lösung von 0.4 g Chlornitrophenylschwefelchlorid schied sich sogleich ein Niederschlag von salzsaurem Chlornitroaminodiphenyldisulfid (F. P. 205°) ab. Nach einstündigem Kochen wurde dieser abfiltriert, das Filtrat vollkommen eindunsten gelassen und der verbleibende Rückstand mit Benzin längere Zeit ausgezogen; beim Erkalten der Benzinlösung schieden sich kleine, gelb gefärbte Kügelchen ab, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzin den konstanten F. P. von 187° zeigten. Die Substanz ist leicht löslich in Äther, Benzol, Essigester und Alkohol, schwer in Benzin und beinahe unlöslich in Petroläther. Die Analyse der im Vakuum über Chlorealcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, welche auf die Formel $C_{18}H_{11}O_4N_3Cl_2S_3$ eines 4''-Chlor-2''-nitrobenzolsulfenyl-4-amino-4'-chlor-2'-nitro-diphenyl-disulfids hinwiesen. (X.)

0.1107 g Substanz: 0.1734 g CO_2 , 0.0251 g H_2O .

0.0957 g „ 0.0567 g AgCl, 0.1317 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{18}H_{11}O_4N_3Cl_2S_3$: C 43.18; H 2.22; Cl 14.18; S 19.23.

Gef.: C 42.72; H 2.54; Cl 14.66; S 18.90.

3. Trimercaptoanilin und dessen Derivate.

10 g Anilintrisulfochlorid, welches nach der Methode von Lustig und Katscher²⁰ hergestellt worden war, wurden in einem geräumigen Kolben mit 80 cm³ Aceton übergossen, mit 30 g Zinkstaub versetzt und hierauf 40 cm³ konzentrierte Salzsäure portionenweise hinzugefügt, so daß sich der Kolbeninhalt stark erwärmte. Wenn das Reaktionsgemisch überzuschäumen drohte, wurde kurze Zeit mit Wasser gekühlt. Nachdem alle Salzsäure zugesetzt worden war, färbte sich der Kolbeninhalt allmählich grünlichgelb und die Reaktion wurde durch kurzes Aufkochen auf dem Wasserbade vollendet. Im Augenblicke, in dem die Lösung im Kolben sich zu trüben begann oder gar ein gelber Niederschlag ausfiel, mußte sofort filtriert werden, da sich sonst große, die Ausbeute an Mercaptan stark beeinträchtigende Mengen Polysulfid bildeten, was auch bei zu langsamem Hinzufügen von Salzsäure der Fall war. Das salzsaure, das

²⁰ Monatshefte f. Chemie 48, 90 (1927).

Mercaptan in Lösung enthaltende Filtrat wurde mit viel Wasser verdünnt, wobei eine milchige Trübung entstand, und hierauf ausgeäthert. Beim Abdampfen des Äthers konnte das Trimer-captoanilin infolge seiner überaus leichten Oxydierbarkeit nicht rein isoliert, dagegen in das Blei-, bzw. Kupfersalz übergeführt werden.

Die ätherische Lösung des Trimercaptanilins (XII) wurde auf dem Wasserbade stark eingengt, mit zirka 100 cm^3 Alkohol versetzt, der restliche Äther abdestilliert, 20 g Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung hinzugefügt und auf dem Wasserbade eine Stunde lang schwach erwärmt. Die Lösung färbte sich anfangs dunkelrot und nach einiger Zeit fiel ein rotgelber Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen heißen Wassers abfiltriert und mit Alkohol und siedendem Wasser gut gewaschen wurde. Das Produkt wurde in einem Soxhlet mit Alkohol extrahiert, wobei es sich als gelbes, amorphes Pulver abschied, das in Aceton leicht, in Alkohol und Eisessig sehr schwer löslich ist und beim Erhitzen verpufft. Bei der Analyse der aus Alkohol wiederholt umgelösten, im Vakuum über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Werte erhalten, die mit den für die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{S}_3$ eines Tri-(pikrylmercapto-)anilins berechneten, in guter Übereinstimmung standen (XIII).

0.1874 g Substanz: 0.2419 g CO_2 , 0.0219 g H_2O .

0.1742 g „ 0.2243 g CO_2 , 0.0201 g H_2O .

0.0945 g „ 14 cm^3 N (18°, 749 mm).

0.1234 g „ 0.1029 g BaSO_4 .

0.1182 g „ 0.0993 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{S}_3$: C 35.02; H 1.23; N 17.03; S 11.70.

Gef.: C 35.20, 35.12; H 1.31, 1.29; N 17.13; S 11.45, 11.54.

Beim Versetzen einer Suspension von 5 g Pikrylderivat in 25 cm^3 Alkohol mit 0.7 g Ätzkali trat Violettfärbung des Reaktionsgemisches ein und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich beim Abkühlen ein dunkelroter, amorpher Niederschlag ab, der nach Hinzufügen von 25 cm^3 Wasser abfiltriert und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Zur weiteren Reinigung wurde das getrocknete Produkt in Nitrobenzol gelöst und mit Petroläther mehrmals umgefällt. Die Substanz stellte ein rotbraunes Pulver dar, das in heißem Nitrobenzol löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und keine Eigenschaften eines Schwefelfarbstoffes zeigte. Die Analyse der über Chlorcalcium im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die auf die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{O}_{16}\text{N}_9\text{S}_3$ eines in den Mercaptogruppen durch Pikrylreste substituierten Thiazinderivats des Trimercaptanilins (XIV) hinwiesen.

0.1103 g Substanz: 0.1481 g CO_2 , 0.0160 g H_2O .

0.0965 g „ 13 cm^3 N (16°, 752 mm).

Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_9\text{O}_{16}\text{N}_9\text{S}_3$: C 37.14; H 1.17; N 16.26.

Gef.: C 36.62; H 1.62; N 15.74.

5 g Anilintrisulfochlorid wurden mit 150 cm³ Eisessig, 75 g Essigsäureanhydrid, 20 g geschmolzenem Natriumacetat und 30 g Zinkstaub versetzt, das Reaktionsgemisch anfangs mit ganz kleiner Flamme, dann allmählich stärker erwärmt und nach einer Reaktionsdauer von 3—4 Stunden heiß filtriert, der Rückstand einigemal mit kleinen Mengen Eisessig ausgezogen und die Filtrate vereinigt. Die essigsäure Lösung wurde mit Wasser reichlich verdünnt, wobei sie sich zunächst milchig trübte und nach einiger Zeit das Reaktionsprodukt in weißen Flocken abschied. Das getrocknete Produkt wurde mehrmals mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung stark eingeengt, mit Petroläther versetzt und im Vakuumexsiccator abgedampft. Durch den Zusatz von Petroläther konnte die sich aus Äther allein ölig abscheidende Verbindung in festem Zustande erhalten werden. Sie ist in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig leicht, in Benzin schwer löslich. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzin zeigte sie den konstanten F. P. 127°. Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab Werte, die mit den für die Formel C₁₂H₁₁O₂NS₃ eines 3, 5-Di-(acetylmercapto)-äthenylaminothiophenols (XV) berechneten in Übereinstimmung standen.

5.243 mg Substanz: 9.318 mg CO₂, 1.930 mg H₂O.

5.512 mg „ 9.801 mg CO₂, 1.902 mg H₂O.

Ber. für C₁₂H₁₁O₂NS₃: C 48.43; H 3.73.

Gef.: C 48.47, 48.49; H 4.12, 3.86.

Der in Äther unlösliche, teilweise anorganische Teil des bei der reduzierenden Acetylierung erhaltenen Produktes, wahrscheinlich ein teilweise acetyliertes Zinkmercaptid, ging bei mehrmaligem Umkristallisieren aus konzentrierter Salzsäure in eine Verbindung vom konstanten F. P. 180—181° über, die auch aus dem Di-(acetylmercapto)-äthenylaminothiophenol durch Kochen mit gleichen Volumteilen Alkohol und konzentrierter Salzsäure gewonnen wurde. Die Analyse des im Vakuum über Chlorcalcium zur Gewichtskonstanz getrockneten, Salzsäure gebunden enthaltenden Körpers ergab Werte, die mit den für die Formel C₈H₆NCIS₃ eines Chlorhydrats des Disulfids des 3, 5-Dimercaptoäthenylaminothiophenols (XVI) berechneten in Übereinstimmung standen.

0.1234 g Substanz: 0.1745 g CO₂, 0.0282 g H₂O.

0.1415 g „ 0.2007 g CO₂, 0.0329 g H₂O.

0.1763 g „ 8.5 cm³ N (17°, 749 mm).

0.1113 g „ 0.0649 g AgCl, 0.3138 g BaSO₄.

0.1245 g „ 0.0730 g AgCl, 0.3514 g BaSO₄.

Ber. für C₈H₆NCIS₃: C 38.75; H 2.44; N 5.65; Cl 14.31; S 38.84.

Gef.: C 38.57, 38.68; H 2.56, 2.60; N 5.59; Cl 14.42, 14.50; S 38.72, 38.76.

Durch Versetzen des beim Verseifen erhaltenen Rohproduktes mit Natriumacetatlösung konnten geringe Mengen eines

Mercaptans erhalten werden, welches mit Wasserdampf übergetrieben und in der Vorlage durch Bildung des Blei- und Kupfersalzes nachgewiesen werden konnte. Sowohl das Mercaptan als auch das aus ihm durch Oxydation gewonnene Disulfid sind schwachgelb gefärbte Körper ohne Farbstoffcharakter.

Diese Arbeit bildet den ersten Teil einer Untersuchung, die mit Hilfe einer aus der Van't-Hoff-Stiftung erhaltenen Zuweisung ausgeführt wurde, und sei es gestattet, für die Bewilligung derselben auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde. Die Konstitution des Cotoins

Von

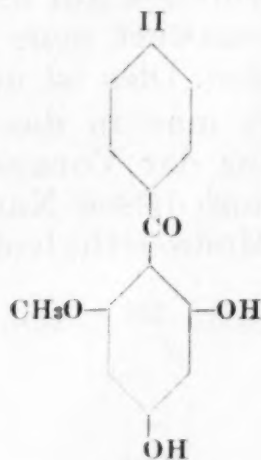
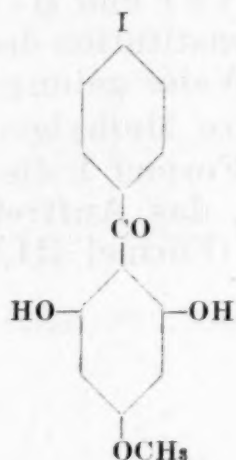
Ernst Späth, w. M. d. Akad. d. Wiss. und Fritz Wessely

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1928)

Allgemeines.

Die bis jetzt geltende Struktur des Cotoins, einer der wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde, gründet sich auf Untersuchungen von Ciamician und Silber¹, die diesen Stoff als Monomethyläther des Benzophloroglucins erkannten, und auf eine Arbeit von Pollak², der eine Auswahl unter den möglichen Formeln I und II zugunsten der ersteren traf.



J. Pollak erhielt nämlich bei der Nitrosierung des Cotoins ausschließlich ein Mononitrosoderivat, was nach der von ihm angeführten Regel von Kostanecki³ nur mit der Konstitution I vereinbar ist. In der Arbeit von Pollak lautet der Satz von Kostanecki: „In zweiwertigen meta-ständigen Phenolen können nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten, wenn außer der *p*-Stellung zu dem einen OH-Reste auch die Stelle zwischen den beiden OH-Gruppen unbesetzt ist, während zweiwertige metaständige Phenole, in denen die *p*-Stellung zu den beiden OH-Gruppen frei ist, aber die Stelle zwischen den beiden besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat liefern.“

Nun hat aber Karrer⁴ in einer kürzlich erschienenen Arbeit die Nitrosierung am Isocotoin, dem als Isomeren des

¹ Ber. 27, 409 (1894).

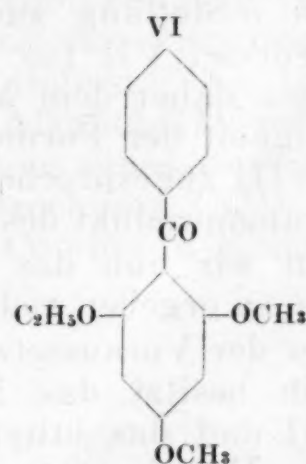
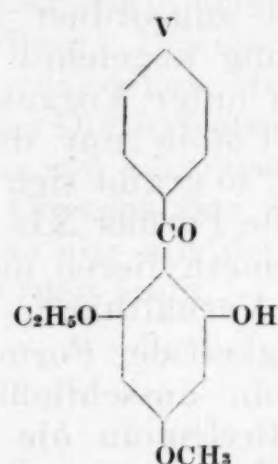
² M. 22, 996 (1901).

³ Ber. 20, 3133 (1887).

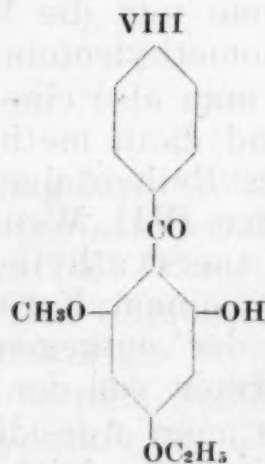
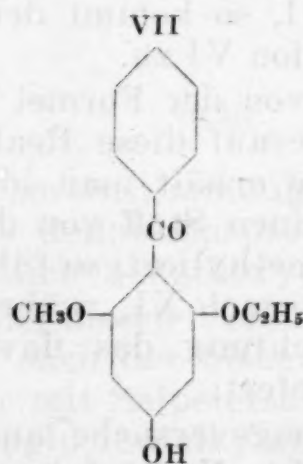
⁴ Helv. X, 374 (1927).

daß bei der partiellen Methylierung einer Verbindung von der Formel II vorwiegend die *p*-Stellung angegriffen wird. Doch darf man wohl erwarten, daß wenigstens untergeordnet auch Methylierung in *o*-Stellung eintreten werde. Der Versuch zeigte aber die völlige Abwesenheit eines zweiten Methyläthers. Auch bei der Einwirkung von Diazoäthan auf Cotoin wurde ein einziges Monoäthylcotoin erhalten.

Selbst wenn man dieses Ergebnis als nicht völlig überzeugend ansehen sollte, zeigt es dennoch klar, daß der Eintritt einer Methyl- oder Äthylgruppe in das Cotoin bei der Alkylierung mit Diazomethan oder Diazoäthan fast ausschließlich an einer bestimmten Stelle vor sich gehen muß. Ein zwingender Schluß auf die Konstitution des Cotoins läßt sich durch abwechselnde Methylierung und Äthylierung dieses Stoffes herbeiführen. Zu diesem Zwecke betrachten wir den Alkylierungsverlauf an den möglichen Formeln des Cotoins I und II. Nehmen wir vorerst die Konstitution I als den richtigen Ausdruck des Aufbaues des Cotoins an, so kann für das Monoäthylcotoin nur das Formelbild V auftreten. Wird diese Verbindung nachher

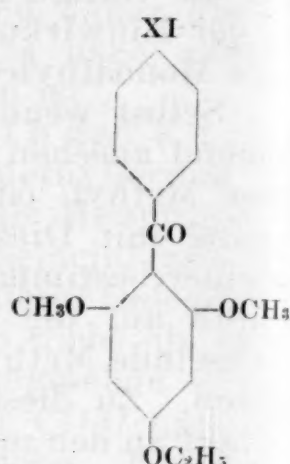
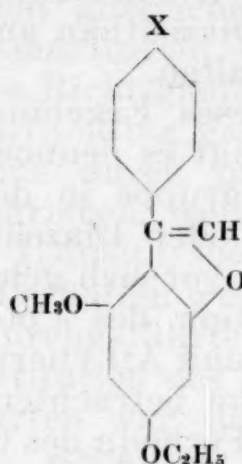
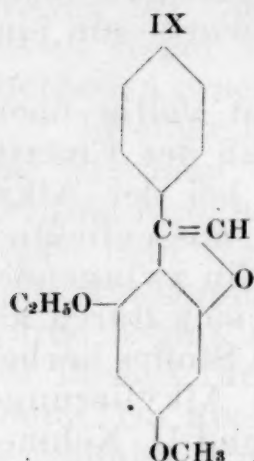


methyliert, so entsteht das Äthylmethylcotoin von der Konstitution VI. Wäre die Formel II der richtige Aufbau des Cotoins, so sind für das Monoäthylcotoin die folgenden zwei Formeln VII und VIII zu erwarten.



Die Verbindung VII kann ausgeschlossen werden, weil bei der Kondensation des Monoäthylcotoins mit Bromessigester und

Natriumäthylat und nachherigen Abspaltung von CO_2 ein Cumaron entsteht, dem unter Voraussetzung der Formel V für das Äthylcotoin die Konstitution IX und bei Annahme von VIII für dieselbe Verbindung die Formel X zugewiesen werden muß.



Da bei dieser Reaktion keine Alkylgruppe austritt, beweist der Versuch, daß die freie Hydroxylgruppe des Monoäthylcotoins in *o*-Stellung zum Carbonylrest angeordnet ist und daß die Formel VII für diese Verbindung abgelehnt werden darf. Wenn daher dem Monoäthylcotoin unter Voraussetzung der Richtigkeit der Formel II für das Cotoin nur die Konstitution VIII zugesprochen werden kann, so ergibt sich für das Methylierungsprodukt des Äthylcotoins die Formel XI.

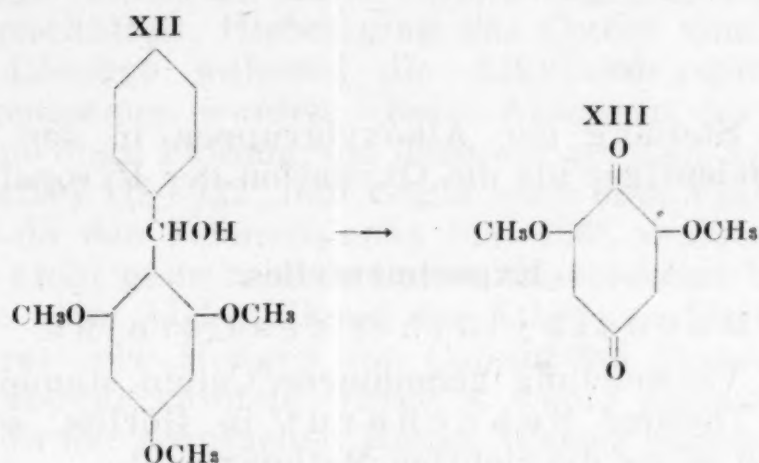
Wenn wir nun das Cotoin zuerst methylieren und dann äthylieren, so ergeben sich die folgenden Verhältnisse:

Unter der Voraussetzung der Richtigkeit der Formel I für das Cotoin besitzt das Monomethylcotoin ausschließlich die Formel III und das äthylierte Monomethylcotoin die Konstitution VI. Hat das Cotoin die Formel II, so entsprechen dem Monomethylcotoin die beiden Konstitutionen III und IV. Von diesen Formeln kann IV ausgeschlossen werden, weil das Methylcotoin zur Cumaronbildung befähigt ist und daher eine Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zum Carbonylrest enthält. Äthyliert man nun die Verbindung III, so kommt dem äthylierten Monomethylcotoin die Konstitution VI zu.

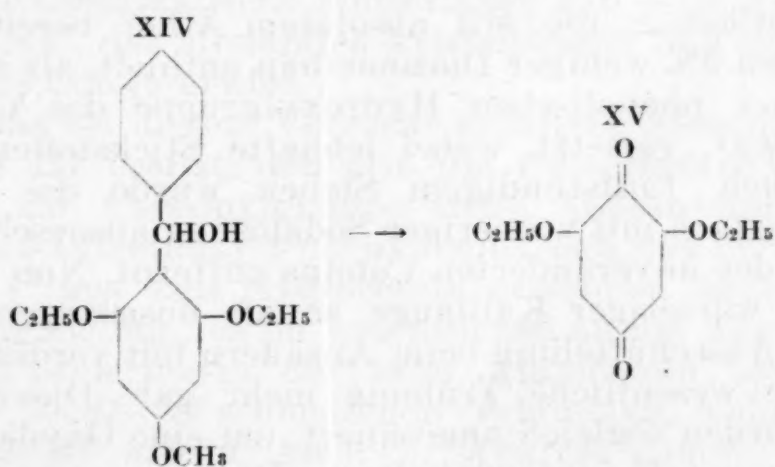
Wenn man also eine Verbindung von der Formel I zuerst äthyliert und dann methyliert und hierauf diese Reaktion in umgekehrter Reihenfolge vornimmt, so erhält man identische Verbindungen (VI). Wenn man aber einen Stoff von der Konstitution II zuerst äthyliert und dann methyliert, so führt diese Reaktion zu einem Keton von der Formel XI, während der Prozeß in der entgegengesetzten Richtung das davon verschiedene Keton von der Formel VI liefert.

Nimmt man nun diese Alkylierungsversuche am Cotoin vor, so bilden sich, gleichgültig in welcher Reihenfolge man die Alkyle einführt, identische Verbindungen, was mit aller Sicherheit die Richtigkeit der Formel I für das Cotoin beweist.

Wie schon Kostanecki⁶ zeigte, entstehen aus dem Reduktionsprodukt des Dimethyläthers des Cotoins durch Behandeln mit Chromsäure unter Entfernung zweier in *p*-Stellung stehender Gruppen 2,6-Dimethoxybenzochinon (XII und XIII).



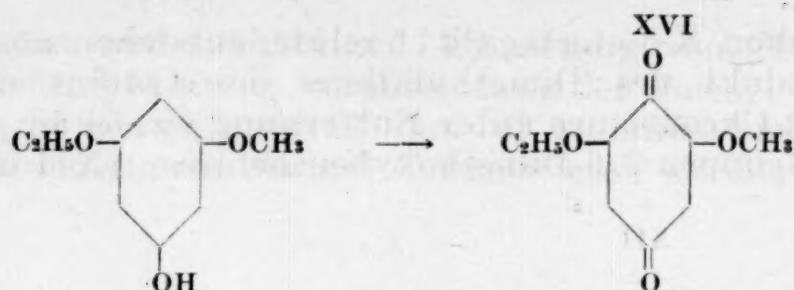
Da der obere Chinonsauerstoff an der Stelle eintritt, an welcher der Oxybenzylrest angegliedert war, schien die Überführung der alkylierten Cotoine in Alkoxychinone geeignet, einen weiteren Beweis für die Stellung der ursprünglich im Cotin vorhandenen Methylgruppe zu liefern. Der durch Reduktion des Diäthylcotoins auftretende Alkohol XIV gab bei der Oxydation mit Chromsäure ohne Bildung eines sonstigen einfacheren Chinons das 2,6-Diäthoxybenzochinon (XV), ein Ergebnis, das nur mit der Formel I des Cotoins in Einklang gebracht werden kann.



In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis steht die Oxydation des Reduktionsproduktes des Methyläthylcotoins, wobei ausschließlich 2-Methoxy-6-äthoxychinon (XVI) auftrat.

Die bei diesen Versuchen verwendeten Chinone haben wir nicht gut nach der bisher geübten Methode aus Pyrogalloltriäthyläther mit Salpetersäure darstellen können, sondern besser aus Phloroglucindialkyläther durch Oxydation mit Chromsäure gewonnen. Die hiebei vollzogene Umwandlung

⁶ Kostanecki und V. Lampe, Ber. 39, 4018 (1906).



beweist die Stellung der Alkoxygruppen in den erhaltenen Chinonen eindeutiger als die Oxydation der Pyrogalloltrialkyläther.

Experimentelles.

Monoalkyläther des Cotoins.

Das in Verwendung genommene Cotoin stammte von der Firma Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz, schmolz bei 128—129° und zeigte die richtige Methoxylzahl.

2.994 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 2.85 mg AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3 (\text{CH}_3\text{O})$: ber. CH_3O 12.71%; gef. CH_3O 12.58%.

Das Monomethylcotoin wurde bereits von Späth und Fuchs durch Behandeln von Benzophloroglucin mit Diazomethan erhalten und mit dem in der Cotorinde befindlichen Hydrocotoin identisch befunden. Im vorliegenden Fall wurde die Monoalkylierung des Cotoins mit Diazomethan nochmals genauer durchgeführt, um festzustellen, ob bei dieser Umsetzung zwei isomere Monomethyläther des Cotoins darstellbar sind.

4 g Cotoin wurden in absolutem Äther gelöst und mit einer Diazomethanolösung, die mit absolutem Äther bereitet worden war und etwa 5% weniger Diazomethan enthielt, als zur Methylierung einer phenolischen Hydroxylgruppe des Cotoins erforderlich war, versetzt, wobei lebhaft Stickstoffentwicklung eintrat. Nach fünfstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung mehrfach mit wässriger Sodalösung ausgeschüttelt und so ein Teil des unveränderten Cotoins entfernt. Nun wurde mit verdünnter wässriger Kalilauge so oft ausgezogen, bis eine gesonderte Ausschüttelung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure keine wesentliche Trübung mehr gab. Die alkalischen Auszüge wurden sogleich angesäuert, um eine Oxydation durch den Luftsauerstoff hintanzuhalten. Das ausgeschiedene ölige Produkt wurde nach einigem Stehen kristallinisch. Es wurde abgesaugt und die Mutterlauge mit Äther ausgezogen. Das gesamte Rohprodukt (3.55 g) vom Schmelzpunkt 80—90° wurde in 50 cm³ warmen Methylalkohols gelöst. Beim Versetzen mit Wasser zur beginnenden Trübung entstand eine kristallinische Fällung, die nach 12 Stunden abgesaugt und mit wässrigem Alkohol nachgewaschen wurde. Die Verbindung schmolz bei 96—97°, nach nochmaligem Umlösen bei 97—98° und wog 2.5 g. Die Analyse und der Schmelzpunkt stimmen auf das bereits bekannte Monomethylcotoin.

2·037 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 3·610 mg AgJ.
 $C_{15}H_{14}O_4 = C_{15}H_8O_2 (CH_3O)_2$: ber. CH_3O 24·03; gef. CH_3O 23·41.

Zur Untersuchung der Mutterlauge auf einen eventuell gebildeten isomeren Methyläther des Cotoins wurde dieselbe in überschüssige wässerige kalte Sodalösung gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei ging das Cotoin zum Teil in die wässerige Lösung, während die Alkylierungsprodukte vom Äther aufgenommen wurden. Beim Ansäuern der Sodalösung entstand eine ölige Fällung, die nach einiger Zeit kristallisierte. Sie schmolz bei 118—122° und zeigte nach dem Vermischen mit reinem Cotoin den Schmelzpunkt 123—126°, wodurch das Vorliegen von nicht ganz reinem Cotoin ausreichend bewiesen erscheint. Der beim Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand, der restliche Mengen von Cotoin und Monomethyläther dieser Verbindung enthielt, wurde in wenig Methylalkohol gelöst, mit etwa der zehnfachen Menge Wasser versetzt und hierauf eine sehr geringe Menge einer gesättigten, kalt bereiteten Natriumcarbonatlösung hinzugegeben. Hierbei ging das Cotoin in Lösung, während das Monomethylcotoin ungelöst blieb. Wie ein gesonderter Versuch zeigte, wird Cotoin unter den genannten Bedingungen gelöst, während das Methylcotoin vom Schmelzpunkt 97—98° nur untergeordnet von kalter Sodalösung angegriffen wird. Die nach längerem Stehen erzielte Fällung wog 0·1 g und schmolz bei 94—96°. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem vorher beschriebenen Monomethylcotoin zeigte den Schmelzpunkt 96—97°. Die Anwesenheit eines zweiten Monomethyläthers des Cotoins konnte demnach nicht festgestellt werden. Die sodaalkalische Mutterlauge gab beim Ansäuern ein öliges Produkt, das allmählich kristallisierte und sich als nicht völlig reines Cotoin erwies.

Daß das bei diesem Versuche erhaltene Monomethylcotoin die Formel III besitzt, daß also die freie Hydroxylgruppe in *o*-Stellung zur Carbonylgruppe steht, konnte durch die Bildung des 3,5-Dimethoxy-2-phenyl-cumarons, das bereits S. Motylewski⁷ aus dem Hydrocotoin gewonnen hatte, bewiesen werden. Wir hielten uns im wesentlichen an die Angaben dieses Autors und isolierten in der beim Äthylcotoin beschriebenen Weise eine bei 87—88° schmelzende Verbindung, während Motylewski 83—84° angibt. Auch die Analyse stimmt auf die erwartete Verbindung.

2·194 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 3·965 mg AgJ.
 $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_8O (CH_3O)_2$: ber. CH_3O 24·41; gef. CH_3O 23·88.

Bei der Behandlung des Cotoins mit Diazoäthan wurde gleichfalls ein einziger Monoäthyläther erhalten.

2 g Cotoin wurden mit einer Lösung von 0·47 g Diazoäthan in absolutem Äther 48 Stunden stehen gelassen. Die ätherische Lösung wurde so oft mit neuen Portionen verdünnter Kalilauge

⁷ Ber. 42, 3150 (1909).

ausgeschüttelt, bis ein gesonderter Auszug beim Versetzen mit Salzsäure keine wesentliche Trübung mehr gab. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.3 g des vollständig äthylierten Cotoins. Der beim Ausschütteln der angesäuerten alkalischen Lösungen mit Äther gewonnene Rückstand gab nach dem Umlösen aus wässrigem Äthylalkohol 0.82 g Monoäthylcotoin vom Schmelzpunkt 90—91°. Nach dem Umkristallisieren schmolz die Verbindung konstant bei 91—92°.

2.365 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4.040 mg AgJ.

$C_{16}H_{16}O_4 = C_{15}H_8O_2 (CH_3O) (C_2H_5O)$: ber. AgJ-Zahl 172.6; gef. AgJ-Zahl 170.8.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden nun auf das mögliche zweite Monoäthylcotoin in der folgenden Weise untersucht.

Die alkoholische Lösung wurde in überschüssige wässrige Soda gegossen und hierauf das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung lieferte beim Eindampfen ein Öl, das durch Lösen in Methylalkohol und Versetzen mit Wasser eine neuerliche Fällung von Monoäthylcotoin (0.22 g) vom Schmelzpunkt 91—92° gab. Der Mischschmelzpunkt bewies die angenommene Identität. Diese Behandlung wurde nochmals wiederholt, wobei wieder 0.09 g Monoäthylcotoin vom Schmelzpunkt 91—92° auftraten. Der beim Eindampfen der Mutterlauge erhaltene Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert, wobei fast alles bei 0.002 mm und 160—170° Luftbadtemperatur überging. Das Destillat wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit reichlich Wasser versetzt. Die hierbei auftretende Trübung wurde durch Zusatz einiger Tropfen einer kalt bereiteten Sodalösung in der Hauptsache zum Verschwinden gebracht. Die nach zwölfstündigem Stehen ausgeschiedenen Kriställchen wurden abgesaugt und durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt als das vorstehend beschriebene Monoäthylcotoin erkannt. Aus der sodaalkalischen Lösung wurde unverändertes Cotoin erhalten.

Bei dem hier dargestellten Monoäthylcotoin konnte die *o*-Stellung der freien Hydroxylgruppe zur Carbonylgruppe durch die Bildung eines Cumarinderivats bewiesen werden. Hierbei gingen wir etwas anders vor, als Motylewski für ähnliche Fälle beschrieb.

0.2 g Cotoinmonoäthyläther wurden in 3 cm³ absolutem Äthylalkohol gelöst, mit einer absolut äthylalkoholischen Lösung von 0.0338 g Na (2 Mol) versetzt und 0.244 g Bromessigester (2 Mol) hinzugefügt. Nach achtstündigem Kochen am Wasserbade reagierte die Lösung neutral. Sie wurde nach dem Hinzufügen von alkoholischer Lauge 20 Minuten am Wasserbade gekocht und hierauf von Alkohol befreit. Nach dem Lösen des Rückstandes in Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, die erhaltene Fällung durch Versetzen mit Natriumbicarbonat zum Teil wieder in Lösung gebracht und das erhaltene Gemisch

mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei ging im wesentlichen unverändertes Ausgangsmaterial in den Äther. Die bicarbonat-alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Äther ausgezogen. Nun wurde in einem Sublimationsröhrchen bei 0.5 mm destilliert. Bei 90° ging ein geringer Vorlauf über, der verworfen wurde, bei 160—200° ein öliges Produkt, das beim Reiben sofort kristallinisch erstarrte. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus wässerigem Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 108—109.5°.

4.984 mg Substanz gaben 13.89 mg CO₂ und 2.80 mg H₂O.

4.513 mg " " 12.54 mg CO₂ und 2.48 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅: ber. C 76.08, H 6.02; gef. C 76.01, 75.78, H 6.29, 6.15.

Dialkyläther des Cotoins und Reduktion dieser Ketone zu Alkoholen.

Zunächst wurde der Cotoin-diäthyläther durch Behandeln von Cotoin mit überschüssigem Diazoäthan dargestellt.

2 g Cotoin wurden mit 150 cm³ ätherischer Diazoäthanlösung, welche einen zur vollständigen Äthylierung des Cotoins 25%igen Überschuß an Diazoäthan enthielt und mit absolutem Äther bereitet worden war, 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde die ätherische Lösung durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge von Verbindungen mit phenolischen Hydroxylgruppen befreit. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben 1.845 g des rohen Diäthylcotoins das bei 0.001 mm und 160—170° Luftbadtemperatur überdestillierte und dann aus Petroläther umgelöst wurde. Kriställchen, die bei 82—83° schmolzen.

2.000 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4.620 mg AgJ.

C₁₈H₂₀O₄ = C₁₈H₇O (CH₃O) (C₂H₅O)₂: ber. AgJ-Zahl⁸ 234.7; gef. AgJ-Zahl 231.

Die alkalischen Auszüge lieferten durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther 0.6 g unreines Monoäthylcotoin.

Zur Reduktion des Diäthylcotoins wurden 0.48 g dieser Verbindung in 50 cm³ Äthylalkohol gelöst, 5 g Zinkstaub und 5 cm³ einer 20%igen alkoholischen Kalilauge eingetragen und am Rückflußkühler gekocht. Nach zwei Stunden wurden noch 5 cm³ derselben Kalilauge und 5 g Zinkstaub eingetragen und 2½ Stunden erhitzt. Dann wurde heiß filtriert, mit siedendem Äthylalkohol nachgewaschen und nach dem Versetzen mit Wasser im Vakuum über Schwefelsäure eingeengt. Es schieden sich weiße Kriställchen ab, die 0.37 g wogen und bei 102—103° schmolzen. Durch Umlösen aus wässerigem Äthylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 104—105°.

4.997 mg Substanz gaben nach Pregl 13.14 mg CO₂ und 3.14 mg H₂O.

1.939 mg " " " Zeisel-Pregl 4.350 AgJ.

C₁₈H₂₂O₄ = C₁₈H₈ (HO) (CH₃O) (C₂H₅O)₂: ber. C 71.48, H 7.34, AgJ-Zahl 233.1; gef. C 71.72, H 7.03, AgJ-Zahl 224.4.

⁸ Willstätter und Stoll, Ann. 378, 32 (1910).

Äthyliert man den Monomethyläther des Cotoins und methyliert man den Monoäthyläther des Cotoins, so entstehen identische Verbindungen.

1 g des Monomethyläthers des Cotoins wurde mit Diazoäthan, das unter Verwendung von absolutem Äther aus 3 cm³ Nitrosoäthylurethan bereitet worden war, 48 Stunden reagieren gelassen. Hierauf wurde durch verdünnte Kalilauge unverändertes Ausgangsmaterial abgetrennt und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 0.006 mm Hg und 170—175° Luftbadtemperatur ging die Verbindung rasch über, während im Röhrchen eine kleine Menge einer höher siedenden Fraktion zurückblieb. Das Rohprodukt wog 0.92 g. Es wurde in absolutem Äther gelöst und nach dem Einengen der Lösung mit niedrig siedendem Petroläther versetzt. Bald fielen Kristalle aus, deren Menge nach längerem Stehen zunahm. Sie schmolzen bei 101—102° und nach nochmaligem Umlösen aus Petroläther bei 103—104°.

4.915 mg Substanz gaben nach Pregl 12.94 mg CO₂ und 2.83 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₄ = C₁₅H₇O (CH₃O)₂ (C₂H₅O): ber. C 71.30, H 6.34; gef. C 71.80, H 6.44.

Zur Methylierung des Monoäthylcotoins wurden 0.5 g dieser Verbindung mit Diazomethanolösung, die mit absolutem Äther aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet worden war, durch 36 Stunden reagieren gelassen. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah ganz ähnlich wie im vorangehenden Versuch und lieferte 0.44 g einer Verbindung, die nach dem Umlösen aus niedrig siedendem Petroläther bei 103—104° schmolz und mit dem vorher erhaltenen Äthylierungsprodukt des Monomethylcotoins identisch ist. Das Gemisch beider Verbindungen schmolz bei 103—104°.

1.820 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4.440 mg AgJ.

C₁₇H₁₈O₄ = C₁₅H₇O (CH₃O)₂ (C₂H₅O): ber. AgJ-Zahl 246.1; gef. AgJ-Zahl 244.

Reduziert man das methylierte Monoäthylcotoin, so entsteht der entsprechende Alkohol.

0.3 g des methylierten Äthylcotoins wurden in 30 cm³ Alkohol gelöst, mit 3 cm³ 20%iger alkoholischer Kalilauge und 3 g Zinkstaub versetzt und zwei Stunden am Wasserbade gekocht. Hierauf wurden die gleichen Mengen Zinkstaub und Kalilauge zugefügt und weitere zwei Stunden erhitzt. Die Lösung wurde heiß filtriert, der Rückstand mit heißem Alkohol gewaschen und die vereinigten alkoholischen Lösungen mit Wasser versetzt. Beim Einengen im Vakuum fielen feine Kristalle aus, die, aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, bei 80—81° schmolzen. Ausbeute 0.246 g.

2.071 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4.93 mg AgJ.

C₁₇H₂₀O₄ = C₁₅H₉O (CH₃O)₂ (C₂H₅O) ber. AgJ-Zahl 241.3; gef. AgJ-Zahl 240.5.

Dialkoxychinone aus Phloroglucinabkömmlingen.

Für die Beurteilung der Konstitution des Cotoins zogen wir das 2,6-Diäthoxychinon und das 2-Methoxy-6-äthoxychinon heran.

Die erste Verbindung wurde bereits von Pollak und Goldstein⁹ durch Oxydation von Pyrogalloltriäthyläther mit Salpetersäure als eine bei 124—126° schmelzende Substanz erhalten. Obwohl kein Zweifel besteht, daß die genannten Autoren das 2,6-Diäthoxychinon in den Händen hatten, haben wir bei der Überführung des Pyrogalloltriäthyläthers in das entsprechende Chinon keine guten Erfolge erzielt. Wir kamen besser zum Ziele, als wir die Oxydation von Phloroglucindiäthyläther mit Chromsäure vornahmen. Dieses Verfahren bot außerdem den Vorteil, daß über die Konstitution des erhaltenen Chinons völlige Klarheit erreicht wurde.

Das Diäthylätherphloroglucin haben wir nach der Vorschrift von Weidel und Pollak¹⁰ als eine bei 75—76° schmelzende Verbindung¹¹ erhalten, während diese Autoren den Schmelzpunkt 88—89° angeben. Bei der Überführung dieser Verbindung in das 2,6-Diäthoxychinon hat sich die doppelte Menge Chromsäureanhydrid, die sich für diesen Prozeß berechnen läßt, als brauchbar erwiesen.

0.46 g Diäthylätherphloroglucin wurden in 15 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.665 g CrO₃ in 2 cm³ Wasser auf einmal versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde nun mit KHCO₃ zur Entfernung der Essigsäure geschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0.005 mm Hg und 130—150° Luftbadtemperatur destilliert, wobei 0.097 g einer gelben, sogleich kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit übergingen. Nach dem Umlösen aus wenig Äther war die Verbindung rein und schmolz scharf bei 127—128°. Pollak und Goldstein finden einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt.

4.887 mg Substanz gaben nach Pregl 11.07 mg CO₂ und 2.77 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄ = C₆H₂O₂ (C₂H₅O)₂: ber. C 61.19, H 6.17; gef. C 61.78, H 6.34.

Das 2,6-Diäthoxychinon wurde auch durch Oxydation des reduzierten Diäthylcotoins mit Chromsäure erhalten.

0.53 g dieser Verbindung wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und 0.53 g CrO₃ in 2 cm³ Wasser hinzugeben. Nach zwölfstündigem Stehen wurde wie im vorangehenden Versuch aufgearbeitet. Hierbei wurden 0.12 g einer gelben Verbindung erhalten, welche nach einmaligem Umlösen aus einem Gemisch von Äther und Petroläther bei 127—128° schmolz und im Gemenge mit dem synthetischen 2,6-Diäthoxychinon keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Dieser Befund und die Alkoxybestimmung beweisen, daß das genannte Chinon vorliegt.

⁹ M. 29, 135 (1908).

¹⁰ M. 18, 355 (1897).

¹¹ C₂H₅O gef. 48.28, C₂H₅O ber. 49.43%.

1·820 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4·310 mg AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_2O_2(C_2H_5O)_2$: ber. C_2H_5O 45·90; gef. C_2H_5O 45·43.

Das 2-Methoxy-6-äthoxychinon gewannen wir durch Oxydation des Monomethyl-monoäthyläthers des Phloroglucins. Diese Verbindung erhielten wir durch partielle Äthylierung des Phloroglucinmonomethyläthers, der nach Herzig und Aigner¹² leicht zugänglich ist.

1 g Phloroglucinmonomethyläther wurde mit 10% mehr als der berechneten Menge Diazoäthan 18 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde mit 2 n. Ätznatron bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt und die angesäuerten alkalischen Auszüge mehrfach mit Benzol aufgenommen. Zur Entfernung von unverändertem Monomethyläther wurde die Benzollösung zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Benzols im Vakuum wurde der ölige Rückstand destilliert und bei 10 mm und 160—170° Badtemperatur 0·5 g einer langsam erstarrenden Flüssigkeit erhalten. Die Lösung dieser Verbindung in Äther wurde mit Petroläther versetzt. Beim langsamen Einengen schieden sich Kristalle aus, die konstant bei 50—51° nach knapp vorangehenden Sintern schmolzen. Die Analyse stimmt auf den Methyläthyläther des Phloroglucins.

4·825 mg Substanz gaben nach Pregl 11·31 mg CO_2 und 3·100 mg H_2O .

1·842 mg " " " " Zeisel-Pregl 5·049 mg AgJ.

$C_9H_{12}O_3 = C_6H_3(OH)(OCH_3)(OC_2H_5)$: ber. C 64·25, H 7·20, AgJ Zahl 279·4; gef. C 63·99, H 7·19, AgJ Zahl 274·1.

Zur Oxydation dieser Verbindung zum Chinon wurden 0·268 g derselben in 15 cm³ Eisessig gelöst und eine Lösung von 0·425 g CrO_3 in 1 cm³ Wasser hinzugefügt. Nach 16stündigem Stehen wurde wie bei den früheren Versuchen aufgearbeitet. Es wurden 0·05 g Rohchinon gewonnen, das bereits ziemlich rein war und nach einmaligem Umkristallisieren aus absolutem Äther bei 135—136° schmolz. Das Gemisch dieser Verbindung mit dem nahe schmelzenden Diäthoxychinon gab eine starke Depression des Schmelzpunktes.

5·114 mg Substanz gaben 11·10 mg CO_2 und 2·640 mg H_2O (Pregl).

$C_9H_{10}O_4$: ber. C 59·31, H 5·54; gef. C 59·20, H 5·78.

Das Reduktionsprodukt des Methyläthylcotoins gab bei der Oxydation mit Chromsäure, die in der bereits beschriebenen Weise ausgeführt wurde, das gleiche bei 134—135° schmelzende Chinon. Da auch der Mischschmelzpunkt mit 2-Methoxy-6-äthoxychinon keine Erniedrigung zeigte, kann man das Vorliegen dieses Chinons sicher annehmen.

1·720 mg Substanz gaben nach Zeisel-Pregl 4·400 mg AgJ.

$C_9H_{10}O_4 = C_6H_2O_2(CH_3O)(C_2H_5O)$: ber. AgJ-Zahl 257·9; gef. AgJ-Zahl 255·8.

¹² M. 27, 435 (1900).